

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 C08L 101/02, 83/10, H01B 1/06, 1/12	A1	(11) 国際公開番号 WO00/31186 (43) 国際公開日 2000年6月2日(02.06.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05707 (22) 国際出願日 1999年10月15日(15.10.99) (30) 優先権データ 特願平10/331521 1998年11月20日(20.11.98) JP 特願平PCT/JP99/05271 1999年9月28日(28.09.99) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 三菱製紙株式会社 (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 Tokyo, (JP) 日本ユニカー株式会社 (NIPPON UNICAR COMPANY LIMITED)[JP/JP] 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 高岡和千代(TAKAOKA, Kazuchiyo)[JP/JP] 池上幸史郎(IKEGAMI, Koshiro)[JP/JP] 兵頭建二(HYODO, Kenji)[JP/JP] 渡邊宏明(WATANABE, Hiroaki)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三菱製紙株式会社内 Tokyo, (JP)	日野賢一(HINO, Takakazu)[JP/JP] 〒231-0064 神奈川県横浜市中区野毛町4-173-2-609 Kanagawa, (JP) 鹿野直樹(SHIKANO, Naoki)[JP/JP] 〒233-0008 神奈川県横浜市長南区最戸1-17-1-402 Kanagawa, (JP) 安藤英治(ANDOU, Eiji)[JP/JP] 〒227-0033 神奈川県横浜市長南区鴨志田町553-3-205 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 社本一夫, 外(SHAMOTO, Ichio et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大塚町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE, JP, US 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title: IONICALLY CONDUCTIVE COMPOSITION AND A CELL MANUFACTURED BY USING THE SAME (54) 発明の名称 イオン伝導性組成物及びこれを用いた電池 (57) Abstract An ionically conductive composition which comprises a linear copolymer obtained by polymerizing a compound (A) having two functional groups (a) and a compound (B) having two functional groups (b), and an electrolyte; and a cell manufactured by using the composition. It is preferred that the ionically conductive composition comprises a polymer having a network structure which is obtained by further reacting the above linear copolymer obtained by polymerizing a compound (A) and a compound (B), wherein the copolymer has functional groups (b) at both ends thereof, with a compound having three or more functional groups (a).		

(57)要約

官能基 (a) を 2 個有する化合物 (A) と官能基 (b) を 2 個有する化合物 (B) を重合させた線状共重合体、及び電解質を含んでなるイオン伝導性組成物及びそれを有した電池。好ましくは、化合物 (A) と化合物 (B) を重合させた線状共重合体であって両末端に官能基 (b) を有する線状共重合体に更に官能基 (a) を 3 個以上有する化合物を反応させることによって得られるネットワーク構造を有する重合体が、本発明のイオン伝導性組成物に使用される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を向定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GB	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GD	グレナダ	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GE	グルジア	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GH	ガーナ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GM	ガンビア	MA	モロッコ	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BI	ベナン	GW	ギニア・ビサウ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ME	モンテネグロ	TZ	タンザニア
BS	バハマ	HU	ハンガリー	MK	マケドニア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	ID	インドネシア	ML	マリ	TR	トルコ
CC	中央アフリカ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CD	コンゴ	IL	イスラエル	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CF	コートジボワール	IN	インド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CG	カメルーン	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CI	コートジボワール	JP	日本	NL	オランダ	VN	ベトナム
CK	クック	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CL	チリ	KR	韓国	PL	ポーランド	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン			PT	ポルトガル	ZW	ジンバブエ
CN	中国			RO	ルーマニア		
CO	コロンビア						
CR	コスタリカ						
CU	キューバ						
CY	キプロス						
CZ	チェコ						
DE	ドイツ						
DK	デンマーク						

明 細 書

イオン伝導性組成物及びこれを用いた電池

技術分野

- 5 本発明は、重合体を含むイオン伝導性組成物及びこれを用いた電池に関する。より詳しくは、本発明は、ブロック重合体を含むイオン伝導性組成物及びこれを用いた電池に関する。

背景技術

- 10 イオン伝導性材料は、一次電池、二次電池、太陽電池、電解コンデンサー、センサー、エレクトロクロミック表示素子など各種の電池や素子に用いられている。近年の電子工業分野では、各種電子部品の高性能化が更に追求されると共に、その小型化や薄層化が益々進行しているため、電池や素子に使用されるイオン伝導性材料自体についても、それに即した改良が望まれている。また、従来から液体
- 15 又は流体の形態で使用されるイオン伝導性材料には、液漏れによる周辺部の損傷などの問題が存在している。

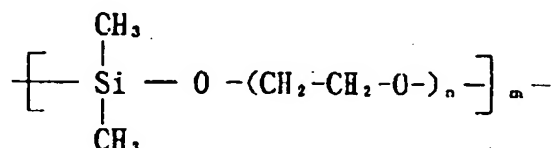
- このような課題に対処するため、最近では高分子電解質やゲル電解質などといった固体電解質材料が提案されている。これらは、比較的高いイオン伝導性、広い電位窓、良好な薄膜形成性、柔軟性、軽量性、弾性、透明性等の優れた特徴を
- 20 持っている。これらのうち、高分子電解質に特有な柔軟性や弾性などの特性は、多くの電極活物質が作動中にその体積を変化させるリチウム二次電池では、その体積変化を吸収し得るので、特に重要である。また、高分子電解質やゲル電解質には、電極材料の脱離に起因する繰り返し使用時の電池容量の低下や正負極材料の短絡を防止する能力もあると言われている。

- 25 特公昭61-23944号公報には、このような高分子電解質に使用するための有機高分子化合物として、一次元構造のポリアミド系樹脂が言及されているが、具体的にはいかなるポリアミド系樹脂も開示されていない。

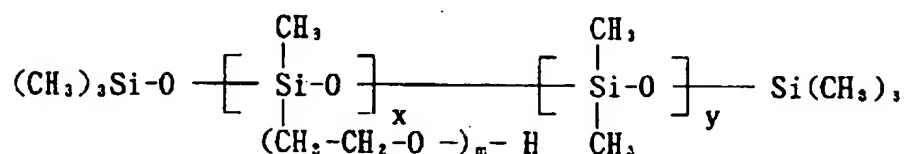
また、Advanced Materials, 10, 439 (1998) には、ポリオキシエチレン；ポリオキシエチレンとポリシロキサンとの複合物；ポリオキシエチレンとポリフォ

スファゼンとの複合物；ポリオキシエチレンを構造単位に持ちかつエポキシ基やイソシアナート基、更にはシロキサン構造を有する架橋構造のポリマー；などが紹介されている。特に、ポリオキシアルキレン基とポリシロキサン構造を有する架橋構造のポリマーは低温特性が優れていることから、注目される高分子電解質である。

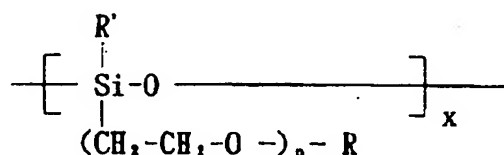
このようなポリオキシアルキレン基とポリシロキサン構造単位を有する高分子電解質用のポリマーとして、J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 22, 659 (1984) には、



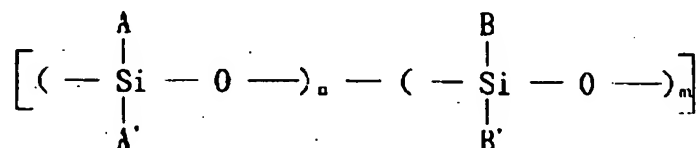
が開示されている。また、Solid State Ionics, 15, 233 (1985) には、



10 が開示され、特開昭 63-136409 号公報には、



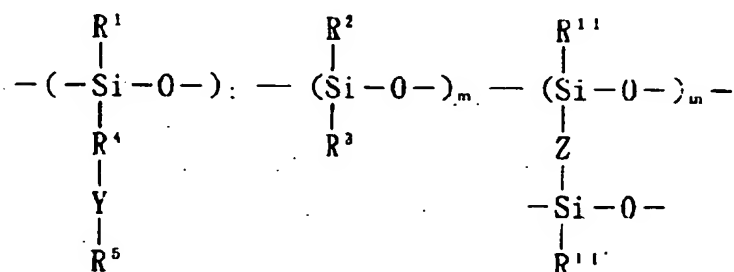
が開示され、そして特開平 8-78053 号公報には、式：



で表されるシリコン系化合物であって、A 及び A' がアルキル基であり、B 及び /又は B' がオキシアルキレン鎖である化合物が開示されている。これらポリマ

—は、いずれもポリシロキサン主鎖の側鎖にポリオキシアルキレン鎖を有するに過ぎない。

特公平 8-21389 号公報には、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基を有する有機基を側鎖として及び／又は架橋部として有するポリシロキサン架橋硬化体が開示され、特公平 6-35545 号公報には、



で表されるポリシロキサン架橋硬化体であって、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{11} 及び $\text{R}^{11'}$ がアルキル基、アルコキシ基又はアリール基であり、 R^4 がアルキレン基、オキシアルキレン基又はオキシカルボニルアルキレン基であり、 R^5 が水素原子又はアルキル基であり、 Y がオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基であり、 Z が両末端がオキシアルキレン基、ポリオキシアルキレン基又はポリシロキサン構造を有する基である硬化体が開示されている。

しかしながら、これらはいずれも、ポリマー自体の安定性に問題があったり、電極材料の脱離を抑えかつ薄層化を可能とする架橋構造体を得られなかったり、十分なイオン伝導性が得られないなどの問題があり、未だ実用化には至っていない。

発明の開示

本発明の課題は、電池に適したイオン伝導性組成物とこれを用いた電池を提供することにある。

本発明の第 1 の側面においては、2 個の官能基 (a) を持つ化合物 (A) と 2 個の官能基 (b) を持つ化合物 (B) の官能基 (a) と (b) の間に結合を形成させることにより重合させた線状共重合体と電解質とを含んでなるイオン伝導性組成物が提供される。

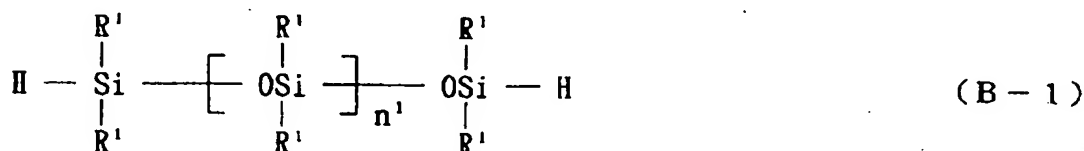
- そのような結合を形成する反応としては、不飽和基への付加反応、エポキシ基の開環反応、イソシアナート又はイソチオシアナートへの付加反応、縮合反応、及びアルキルハライドを用いた反応などがあり、不飽和基への付加反応、エポキシ基の開環反応、及びイソシアナート又はイソチオシアナートへの付加反応が好ましく、特に不飽和基へのヒドロシル基の付加反応が好ましい。

不飽和基への付加反応を利用する場合の化合物（Ａ）の例には、式：



- 〔式中、 R^{21} は、互いに独立して、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数１～１８のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数６～２０のアリール基を示し、 R^{22} は、炭素数１～１８のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数６～
- ２０のアリーレン基、炭素数７～２１のアリールアルキレン基、又は直接結合を示し、そして Z^2 は２価基を示す。〕

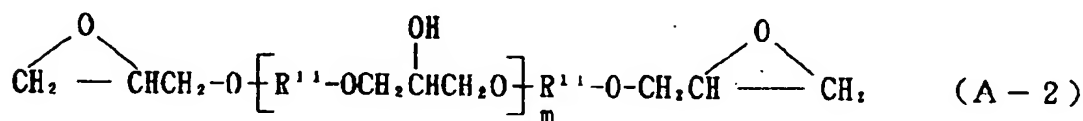
により表される化合物が挙げられる。また、このような化合物への付加反応に使用することできるヒドロシル基を有する化合物（Ｂ）の例には、式：



- 〔式中、 R^1 は、互いに独立して、置換若しくは無置換の炭素数１～１８のアルキル基、炭素数７～２１のアラルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数６～
- ２０のアリール基を示し、 n^1 は０～５００の整数を示す。〕

により表されるポリシロキサン化合物及びジメチルシランが挙げられる。

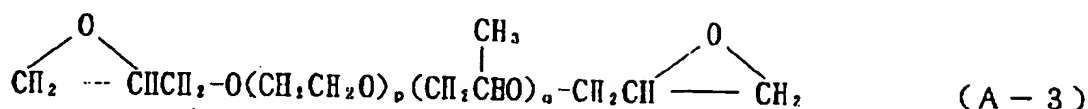
エポキシ基の開環反応を利用する場合の化合物（Ａ）の例には、式：



〔式中、 R^{11} は炭素数１～１３の脂肪族又は芳香族の炭化水素基を示し、 m は０

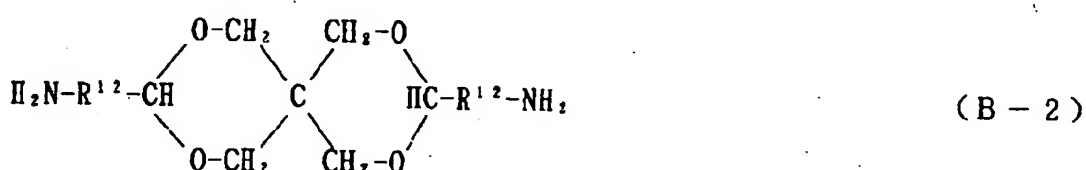
～20の整数を示す。]

で表されるビスエポキシ化合物、式：



[p及びqは独立に0～200の整数を示す。]

で表されるビスエポキシ化合物、及び両末端にエポキシを有する変性シリコーン
5 が含まれ、化合物(B)の例には、式：



[式中、R¹²は炭素数1～6のアルキレン基を示す。]

で表されるジアミンが含まれる。

イソシアナートへの付加反応を利用する場合の化合物(A)の例には、式：



[式中、R¹¹は上で定義した通りである。]

10 で表されるジイソシアナートが含まれ、化合物(B)の例には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体などのジオールが含まれる。

本発明の第2の側面においては、化合物(A)に過剰の化合物(B)を反応させて得られる2個の官能基(b)を有する線状共重合体(C)に、更に官能基(a)
15 を3個以上有する多官能性化合物(D)を反応させて得られる、線状共重合体(C)を基本単位とする架橋型共重合体を提供される。

好ましい態様においては、化合物(A)は、上記の式(A-1)により表され、化合物(B)は、ジメチルシランであるか又は上記の式(B-1)により表され、
20 そして、化合物(D)は、式：



[式中、 R^{31} は、互いに独立して、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数6～20のアリール基を示し、 R^{32} は、炭素数1～18のアルキレン基、炭素数7～21のアリールアルキレン基、ヘテロ原子数1～6で炭素数1～12のヘテロ原子含有アルキレン基、又は直接結合を示し、 n^{31} は3以上の整数であり、そして、 Z^3 は n^{31} と同じ価数を持つ連結基であって、炭素原子、ケイ素原子、一置換3価ケイ素原子、炭素数1～30の脂肪族基、ヘテロ原子数1～6で炭素数1～30のヘテロ原子含有有機基、ベンゼンポリカルボキシ基、リン酸基、又はケイ素原子数2～50の直鎖状、分枝状又は環状のアルキルシロキサン基を示す。]

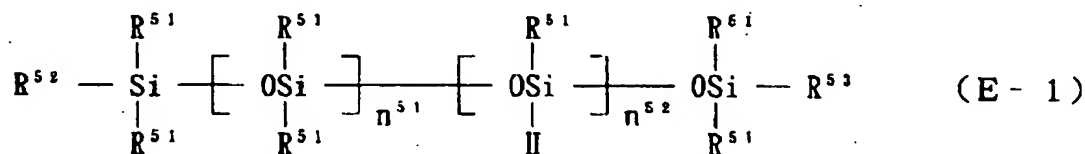
10 により表される。

別の好ましい態様においては、化合物(A)は上記の式(A-4)で表されるジイソシアナートであり、化合物(B)はジオールであり、そして、化合物(D)は、イソシアナート基を3個以上有するポリイソシアナートである。

本発明の第3の側面においては、化合物(B)に過剰の化合物(A)を反応させて得られる2個の官能基(a)を有する線状共重合体(C')に、更に官能基(b)を3個以上有する多官能性化合物(E)を反応させて得られる、線状共重合体(C')を基本単位とする架橋型共重合体を提供される。

好ましい態様においては、化合物(A)は、上記の式(A-1)により表され、化合物(B)は、ジメチルシランであるか又は上記の式(B-1)により表され、

20 そして、化合物(E)は、式：



[式中、 R^{51} は、互いに独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、炭素数7～21のアラルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数6～

20のアリール基を示し、 R^{52} 及び R^{53} は、互いに独立して、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、炭素数7～21のアラルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数6～20のアリール基を示し、 R^{52} と R^{53} は互いに連結して-O-を形成してもよく、そして n^{51} 及び n^{52} は0又は1以上であって、 $n^{51} + n^{52}$ が1～500となる整数である。但し、ケイ素原子に直接結合した水素原子の数は、 R^{52} 及び/又は R^{53} が水素原子となる場合を含めて、全部で3以上であるものとする。]

により表される、3以上のヒドロシル基を有するポリシロキサン化合物である。

本発明の第4の側面においては、

10 上記の多官能性化合物(D-1)

上記の3以上のヒドロシル基を有するポリシロキサン化合物(E-1)、及び片末端に不飽和炭化水素基を有する化合物(F)：



[式中、 R^{41} は、互いに独立して、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数6～20のアリール基を示し、 R^{42} は、炭素数1～18のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数6～20のアリーレン基、炭素数7～21のアリールアルキレン基、又は直接結合を示し、 R^{43} は、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基又は置換若しくは無置換の炭素数6～20のアリール基を示し、そして A^2 は2価基を示す。]

20 を反応させて得られる架橋型共重合体と、電解質とを含んでなるイオン伝導性組成物が提供される。

本発明の第5の側面においては、上記のイオン伝導性組成物を用いる電池の製造方法及びそれから製造される電池が提供される。

25 本発明の第6の側面においては、上記の架橋型共重合体と溶媒とを含んでなるゲル状組成物が提供される。

発明を実施するための好ましい態様

本発明の第1の側面においては、2個の官能基(a)を持つ化合物(A)と2
 個の官能基(b)を持つ化合物(B)とを反応させて、官能基(a)と(b)と
 の間に結合を形成させることにより得られる、線状共重合体と電解質を含んでな
 5 るイオン伝導性組成物が提供される。

そのような線状共重合体を生成する反応としては、不飽和基への付加反応、エ
 ポキシ基の開環反応、イソシアナート又はイソチオシアナートへの付加反応、縮
 合反応、及びアルキルハライドを用いた反応などがあり、不飽和基への付加反応、
 エポキシ基の開環反応、及びイソシアナート又はイソチオシアナートへの付加反
 10 応が好ましい。

不飽和基への付加反応では、官能基(a)は二重結合であり、官能基(b)の
 例には、水酸基、アミノ基、チオール基及びヒドロシリル基が含まれる。

そのような基を有する化合物(A)の例には、式：



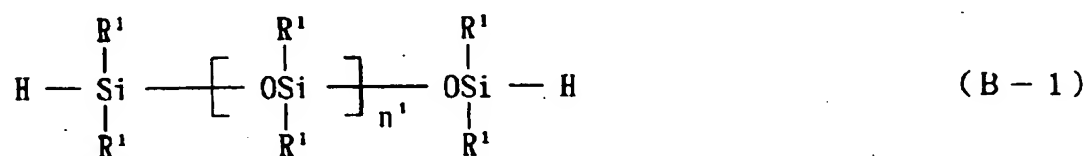
[式中、R²¹は、互いに独立して、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～
 15 18のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数6～20のアリール基を示
 し、R²²は、炭素数1～18のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数6～
 20のアリーレン基、炭素数7～21のアリールアルキレン基、又は直接結合を
 示し、そしてZ²は2価基を示す。]

により表される化合物が含まれる。

20 式(A-1)において、R²¹により示されるアルキル基には、例えば、メチル
 基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基等が含まれ、そ
 して、アリール基には、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が含ま
 れる。R²²により示されるアルキレン基には、例えば、メチレン基、エチレン基、
 プロピレン基、ブチレン基、オクチレン基、ドデシレン基等が含まれ、アリーレ
 25 ン基には、例えば、フェニレン、トリレン基、ナフチレン基等が含まれ、そし
 て、アリールアルキレン基には、例えば、フェニルメチレン基、フェニルエチレ

- ン基、フェニルエチリデン基等が含まれる。好ましくは、 R^{21} は水素原子又はメチル基であり、 R^{22} は炭素数1～4のアルキレン基又は直接結合であり、そして、 Z^2 はアルキレン又は、ポリオキシアルキレン、(ポリ)カーボネート、(ポリ)エステル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート若しくはポリシロキサンから誘導される2価の鎖である。より好ましくは、 R^{21} は水素原子であり、 R^{22} はメチレン基又は直接結合であり、そして、 Z^2 は、ポリオキシアルキレン鎖であるか又は(ポリ)カーボネート鎖若しくは(ポリ)エステル鎖であってオキシアルキレン基を含有するものであり、最も好ましくは、 Z^2 はポリオキシアルキレン鎖である。これら化合物における末端アルケニル基と Z^2 との結合は、 Z^2 の鎖の種類により決定される。例えば、 Z^2 がポリオキシアルキレン鎖の場合は、末端アルケニル基はエーテル結合で結合し、 Z^2 がポリエステル鎖の場合は、末端アルケニル基はエーテル結合又はエステル結合で結合している。

- 一方、化合物(B)の例には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、ビスフェノールA、両末端にアルコール性水酸基を有する変性シリコン、及び両末端にポリエーテルを有する変性シリコンのようなジオール、並びにエチレンジアミン、フェニレンジアミン、4,4-ジアミノジフェニルメタン、ベンジジン、 $H_2NC_2H_4O(CH_2CH_2O)_p(CH_2CH(CH_3)O)_qC_2H_4NH_2$ 、 $H_2NC_3H_6O(CH_2CH_2O)_p(CH_2CH(CH_3)O)_qC_3H_7NH_2$ (p及びqは独立に0～200の整数を示す)、及び両末端にアミノ基を有する変性シリコンのようなジアミンの他に、式：



[式中、 R^1 は、互いに独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、炭素数7～21のアラルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数6～20のアリール基を示し、 n^1 は0～500の整数を示す。]

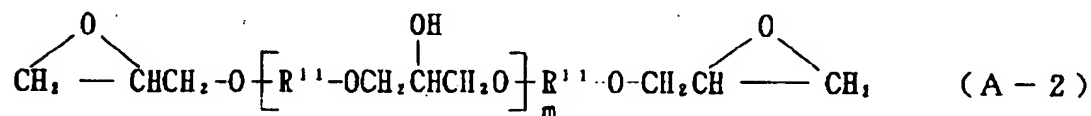
- により表されるヒドロシリル基を有するポリシロキサン化合物及びジメチルシラ

ンが含まれる。

式 (B-1) において、R' により示されるアルキル基には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基等が含まれ、アラルキル基には、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が含まれ、そして、アリール基には、例えば、フェニル基、トリイル基、ナフチル基等が含まれる。R' により示される置換アルキル基には、例えば、トリフルオロプロピル基、クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基、及び 2-シアノエチル基のようなシアノアルキル基が含まれる。好ましくは、R' はメチル基であり、n' は 1~50 の整数である。

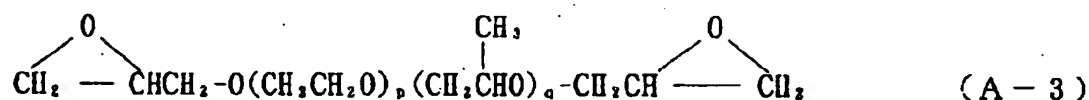
- 10 エポキシ基の開環反応では、官能基 (a) はエポキシ基であり、官能基 (b) の例には、カルボキシル基及びアミノ基などが含まれる。

そのような基を有する化合物 (A) の例には、式：



[式中、R¹¹ は炭素数 1~20 の脂肪族又は芳香族の炭化水素基を示し、m は 1~20 の整数を示す。]

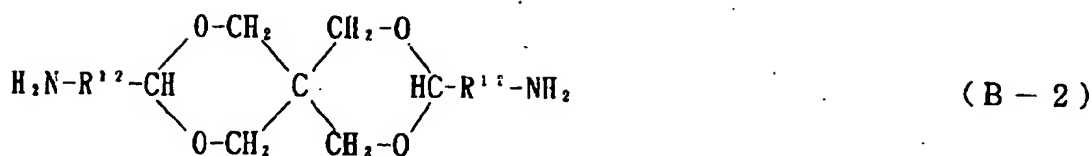
- 15 で表されるビスエポキシ化合物、式：



[p 及び q は独立に 0~200 の整数を示す。]

で表されるビスエポキシ化合物、及び両末端にエポキシ基を有する変性シリコーンが含まれる。

- 20 一方、化合物 (B) の例には、アジピン酸、フタル酸、フマル酸、シュウ酸、マレイン酸、及び両末端にカルボン酸基を有する変性シリコーンのようなジカルボン酸、及びそれらの無水物、並びに上記のヒドロシリル基の不飽和基への付加反応の説明で例示したジアミンが含まれる。化合物 (A) が上式で表されるビスエポキシ化合物であり、化合物 (B) が式：



[式中、 R^{12} は炭素数1～6のアルキレン基を示す。]

で表されるジアミンであるのが好ましい。このような開環反応は、当業者に周知の方法により行うことができる。

- 5 イソシアナート基やイソチオシアナート基への付加反応では、官能基(a)はイソシアナート基又はイソチオシアナート基であり、官能基(b)の例には、水酸基、アミノ基、及びカルボキシ基が含まれる。

そのような基を有する化合物(A)の例には、式：



[式中、 R^{11} は上で定義した通りである。]

- 10 で表されるジイソシアナート及びそれに対応するジイソチオシアナートが含まれ、具体的には、フェニレンジイソシアナート、フェニレンジイソチオシアナート、メチレンビス(フェニルイソシアナート)、メチレンビス(フェニルイソチオシアナート)、トリレンジイソシアナート、及び両末端にイソシアナート又はイソチオシアナートを有する変性シリコンのような化合物が含まれる。

- 15 一方、化合物(B)の例には、上記のヒドロシル基の不飽和基への付加反応の説明で例示したジオール及びジアミンのほか、エポキシ基の開環反応の説明で例示したジカルボン酸も含まれる。

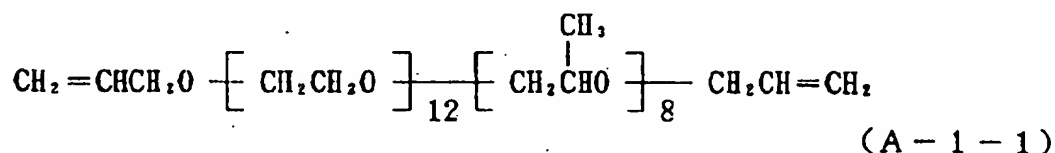
- 20 化合物(A)がフェニレンジイソシアナート、フェニレンジイソチオシアナート、メチレンビス(フェニルイソシアナート)、メチレンビス(フェニルイソチオシアナート)又はトリレンジイソシアナートであり、化合物(B)がジオールであって、分子量500～3000のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体であるのが好ましい。このような付加反応は、当業者に周知の方法により行うことができる。

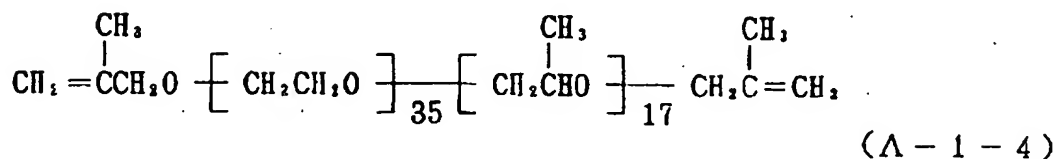
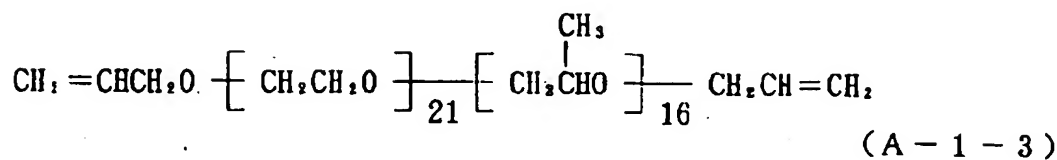
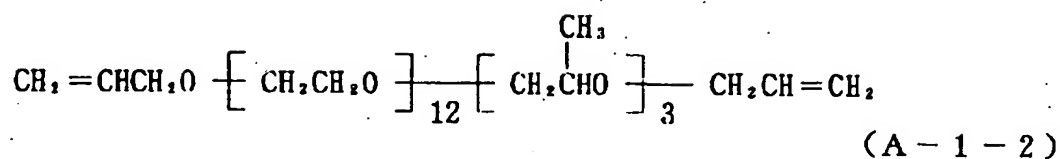
縮合反応としては、カルボキシ基とアミノ基によるアミド結合の形成、カル

ボキシル基と水酸基によるエステル結合の形成、及び酸無水物とアミノ基によるイミド結合の形成などがある。従って、この場合の官能基 (a) の例には、カルボキシル基及び酸無水物が含まれ、そのような基を有する化合物 (A) の例には、上記のエポキシ基の開環反応の説明で例示したジカルボン酸及びその無水物が含まれる。一方、官能基 (b) の例には、アミノ基及び水酸基が含まれる。そのような基を有する化合物 (B) の例には、上記のヒドロシリル基の不飽和基への付加反応の説明で例示したジオール及びジアミンが含まれる。この縮合反応には、アルキルハライドと金属アルコラートの反応によるエーテル結合の形成も含まれる。この場合の化合物 (A) と (B) は、いずれも上記のようなジオールから誘導される。このような縮合反応は、当業者に周知の方法により行うことができる。

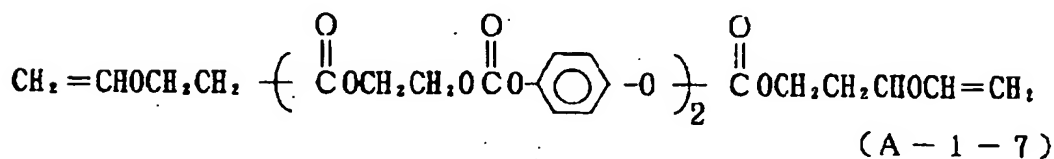
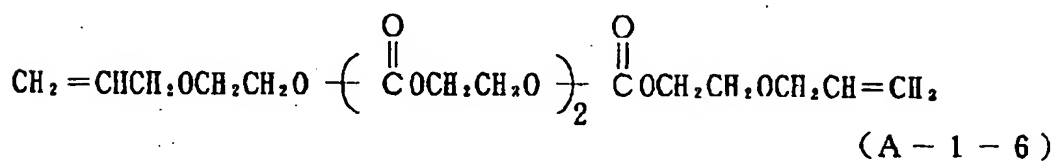
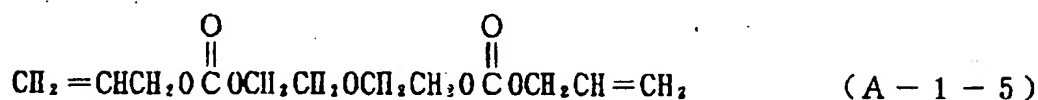
この態様においては、2 個の官能基 (a) を持つ化合物 (A) と 2 個の官能基 (b) を持つ化合物 (B) は、交互に反応して線状共重合体を形成する。特に、化合物 (B) と (A) の双方がポリマーである場合は、線状ブロック共重合体が形成される。これら 2 種の化合物を反応させる際に、化合物 (B) を過剰に加えると、2 個の官能基 (b) を有する線状共重合体が形成する。例えば、化合物 (A) を 1 モル、化合物 (B) を 2 モル反応させると、B A B の平均構造を有する線状共重合体が 1 モル生成する。更に化合物 (A) を 2 モル、化合物 (B) を 3 モル反応させると B A B A B の平均構造を有する線状共重合体が 1 モル生成する。化合物 (A) を 3 モル、化合物 (B) を 4 モル反応させると B A B A B A B の平均構造を有する線状共重合体が 1 モル生成する。

好ましい態様においては、化合物 (A) は、式 (A-1) で表される化合物である。具体例としては、

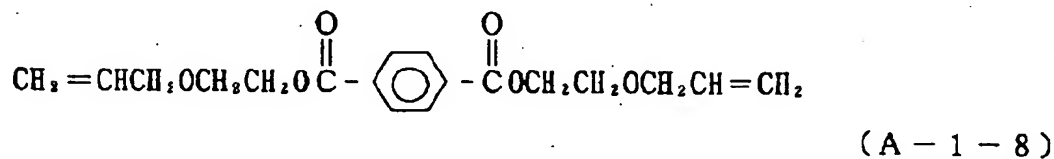


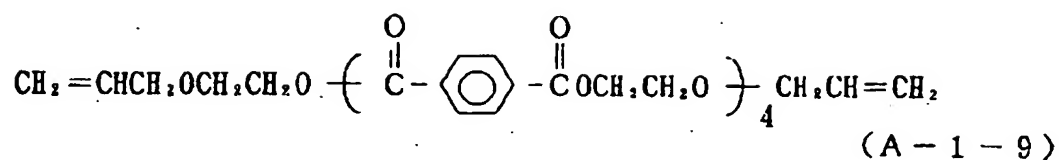


などの、両末端にアルケニル基を有するポリオキシアルキレン；



などの、両末端にアルケニル基を有するポリカーボネート；

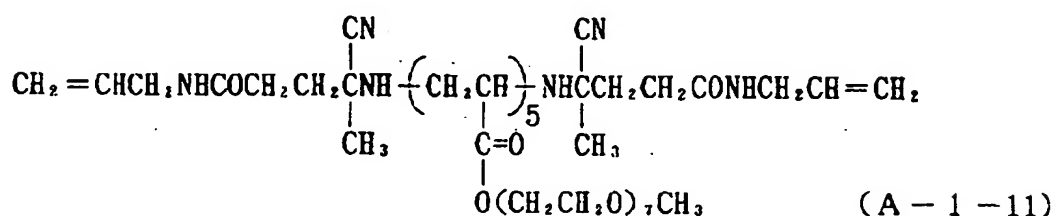




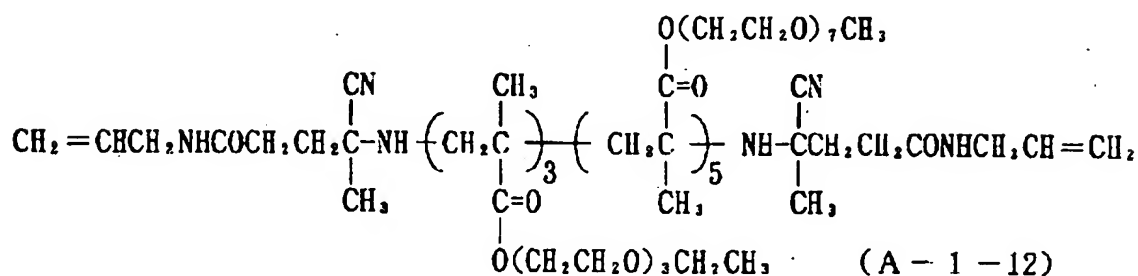
などの、両末端にアルケニル基を有するポリエステル；



などの、両末端にアルケニル基を有するアルキレン；

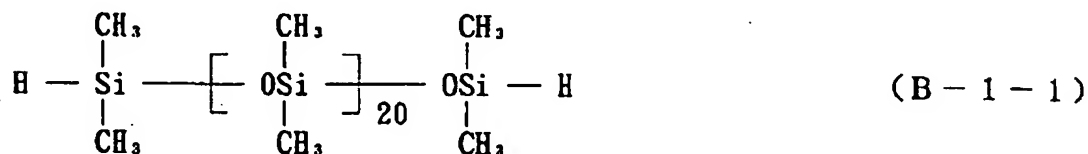


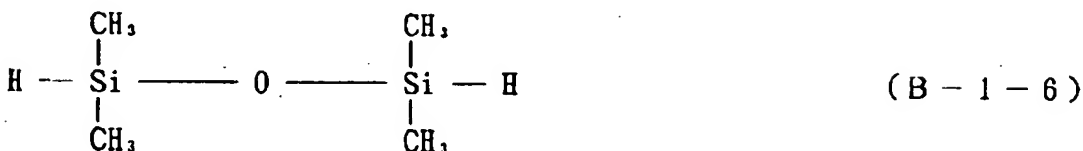
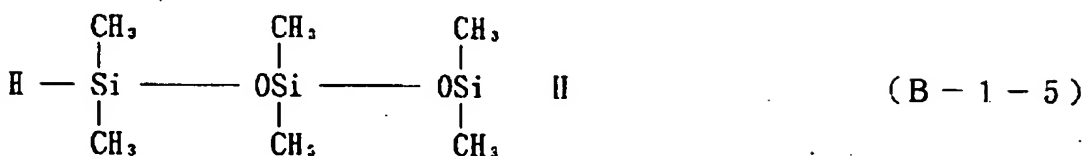
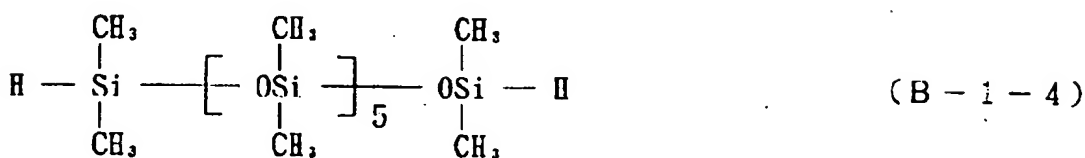
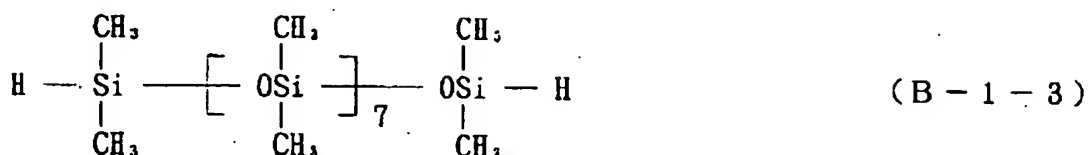
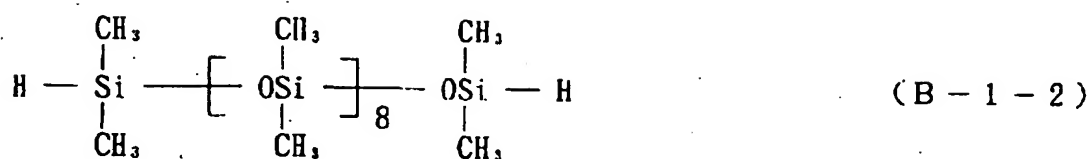
などの、両末端にアルケニル基を有するポリアクリレート；そして



などの、両末端にアルケニル基を有するポリメタクリレートがある。

- 5 好ましい態様においては、化合物(B)は、式(B-1)で表されるポリシロキサン化合物又はジメチルシランである。式(B-1)で表されるポリシロキサン化合物の具体例としては、





などの化合物がある。

これら具体的な化合物 (A-1) と化合物 (B-1) とを反応させると、それらが交互に並んだ線状ポリシロキサンプロック共重合体が形成される。

- 化合物 (A-1) と化合物 (B-1) のポリシロキサン化合物又はジメチルシランの間の付加反応 (ヒドロシリル化反応) は、反応速度の温度依存性が大きいことから、室温以下で混合し、加熱して反応を促進させることができる。これはヒドロシリル化反応の大きな利点であって、反応物を適当な粘性で混合し、成形した後加熱すれば、一挙に所望の形状の重合物が得られる。この場合の加熱温度としては 50℃ から 150℃ 程度、好ましくは 60℃ から 120℃ 程度である。
- 10 このヒドロシリル化反応には触媒が使用される。触媒としては、白金、ルテニウ

ム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム等の化合物が知られている。しかし、電池用には、迅速に反応が進行するための高い活性を有すること、反応生成物と2次反応を起こさないこと、電池特性に影響を与えないこと等の条件が必要なので、特に白金化合物が有用である。白金化合物の例としては、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-ホスファイト錯体、白金アルコール触媒等が使用できる。ヒドロシリル化反応の際、白金触媒は白金として0.0001重量%から0.1重量%程度添加される。

得られる線状共重合体の分子量は、10,000以上であり、好ましくは50,000~10,000,000である。

イオン伝導性組成物の形成に必要な電解質及び必要な溶剤は、化合物(A)と(B)の反応前に配合しても良いし反応後に配合しても良い。また、配合前に一部を配合してから残りを配合することもできる。これら線状共重合体を用いるイオン伝導性組成物の詳しい製法は、以後に記載する。

本発明の第2の側面においては、化合物(A)に過剰の化合物(B)を反応させて得られる2個の官能基(b)を有する線状共重合体(C)に、更に官能基(a)を3個以上有する多官能性化合物(D)を反応させて得られる、線状共重合体(C)を基本単位とする架橋型共重合体が提供される。

一つの好ましい態様においては、化合物(A)は式(A-1)により表され、化合物(B)はジメチルシランであるか又は式(B-1)により表され、そして、化合物(D)は、式：



[式中、R³¹は、互いに独立して、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1~18のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数6~20のアリール基を示し、R³²は、炭素数1~18のアルキレン基、炭素数7~21のアリールアルキレン基、ヘテロ原子数1~6で炭素数1~12のヘテロ原子含有アルキレン基、又は直接結合を示し、n³¹は3以上の整数であり、そして、Z³はn³¹と同じ価

数を持つ連結基であって、炭素原子、ケイ素原子、一置換 3 価ケイ素原子、炭素数 1 ~ 30 の脂肪族基、ヘテロ原子数 1 ~ 6 で炭素数 1 ~ 30 のヘテロ原子含有有機基、ベンゼンポリカルボキシ基、リン酸基、又はケイ素原子数 2 ~ 50 の直鎖状、分枝状又は環状のアルキルシロキサン基を示す。]

5 により表される。

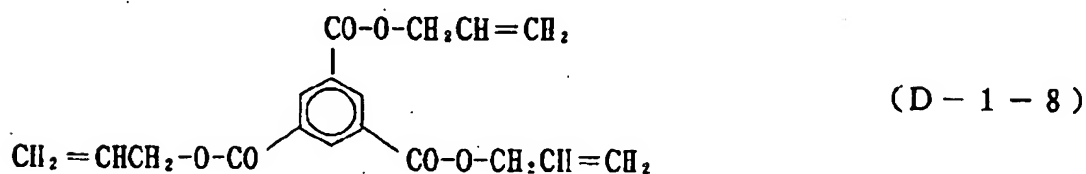
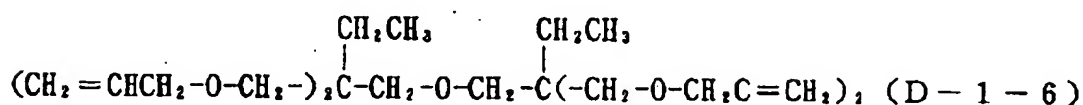
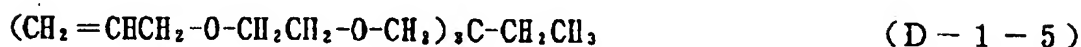
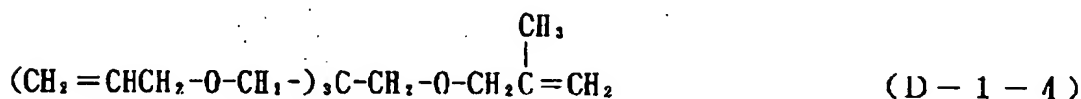
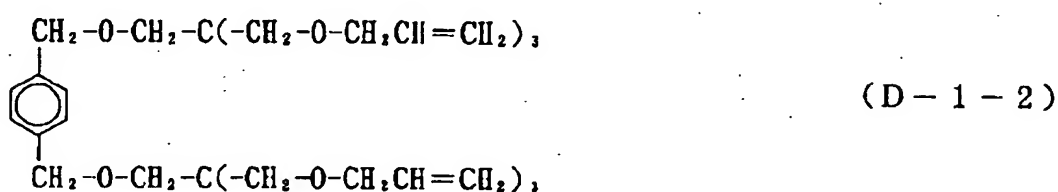
式 (D-1) において、 R^{31} により示されるアルキル基には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基等が含まれ、そして、アリール基には、例えば、フェニル基、トルイル基、ナフチル基等が含まれる。 R^{32} により示されるアルキレン基には、例えば、メチレン基、エチレン基、
10 プロピレン基、ブチレン基、オクチレン基、ドデシレン基等が含まれ、アリールアルキレン基には、例えば、フェニルメチレン基、フェニルエチレン基、フェニルエチリデン基等が含まれる。 R^{32} について使用される“ヘテロ原子含有アルキレン基”という用語は、ヘテロ原子として、酸素、硫黄又は窒素原子を含有する基であって、それらヘテロ原子を炭素原子とみなすことにより、全体をアルキレン基とみなすことができる基を意味する。そのような基には、メチレンオキシメチレン基、メチレンオキシエチレン基、メチレンオキシプロピレン基、エチレンオキシプロピレン基、メチレンオキシエチレンオキシメチレン基、エチレンオキシエチレンオキシエチレン基、プロピレンオキシエチレンオキシプロピレン基、
15 それらの酸素原子が硫黄又は窒素原子で置き換えられたもの、及びそれらの酸素原子の一部が硫黄及び／又は窒素原子で置き換えられたものが含まれる。 Z^3 により示される脂肪族基には、3 価以上の直鎖状又は分枝状のアルキル基が含まれ、例えば、メチニル基、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、オクチニル基、ドデシニル基等が含まれる。 Z^3 について使用される“ヘテロ原子含有有機基”という用語は、ヘテロ原子として、酸素、硫黄又は窒素原子を含有する脂肪族又は芳香族の基を意味する。そのような基には、メチレンオキシメチニル基、メチレンオキシエチニル基、メチレンオキシプロピニル基、エチレンオキシプロピニル基、メチレンオキシエチレンオキシメチニル基、エチレンオキシエチレンオキシエチニル基、プロピレンオキシエチレンオキシプロピニル基、フェニレンビス（メチルオキシエチニル）基、それらの酸素原子が硫黄又は窒素原子で置き換

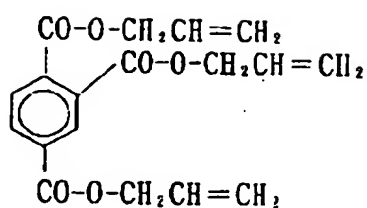
25

えられたもの、及びそれらの酸素原子の一部が硫黄及び／又は窒素原子で置き換えられたものが含まれる。Z³の一置換3価ケイ素原子には、例えば、式≡Si-アルキルが含まれ、具体例としては ≡Si-CH₃を挙げることができる。

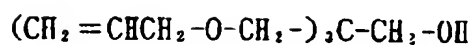
好ましくは、R³¹は水素原子又はメチルであり、R³²は-CH₂OCH₂-、-CH₂OCH₂CH₂-、又は-CH₂OCH₂CH₂OCH₂-である。

具体例的な化合物(D-1)には次のようなものがある。

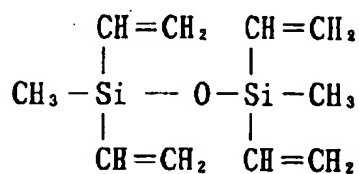




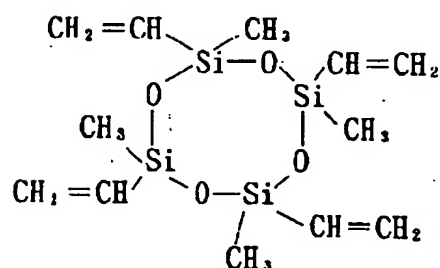
(D-1-9)



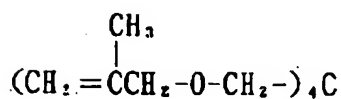
(D-1-10)



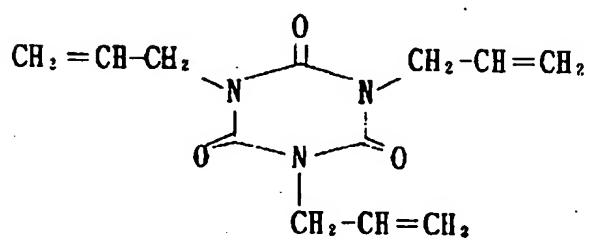
(D-1-11)



(D-1-12)

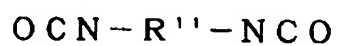


(D-1-13)



(D-1-14)

別の好ましい態様においては、化合物 (A) は式：

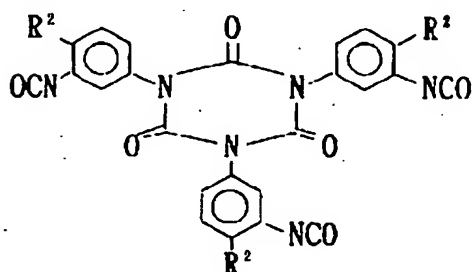


(A-4)

[式中、 R^{11} は上で定義した通りである。]

で表されるジイソシアナートであり、化合物（B）は分子量500～5000のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体であり、そして、化合物（D）は、イソシアナート基を3個以上有するポリイソシアナート、例えば、トリフェニルメタントリイ

5 ソシアナート及び式：



(D-2)

[式中、R²は炭素数1～6のアルキル基を示す。]

により表されるトリイソシアナートである。

これらの反応は3種の化合物を一挙に反応させて形成することもできる。

この重合体は、線状共重合体（C）を基本単位として、官能基（a）を3個以上有する化合物を介してネットワーク構造を形成できる重合体であり、電解質を含むと架橋されたポリマー電解質となる。更に、溶剤を含むとゲル電解質となる。ゲルの場合、線状共重合体（C）は、あまりに分子量が小さいと、架橋点密度が増大して堅い重合体を得られるため、好ましくは1000以上の分子量が必要である。3000以上の分子量が更に好ましい。一方、分子量が大きすぎると粘度が高くなり取り扱いが困難になるので、この場合の線状共重合体（C）の分子量は2万以下が好ましい。固体電解質の場合、線状共重合体（C）の分子量は、好ましくは500～100,000、より好ましくは1000～50,000、最も好ましくは5,000～20,000である。

本発明の架橋型共重合体の架橋密度は、線状共重合体（C）の分子量によりある程度決定されるが、線状共重合体（C）と多官能性化合物（D）が、式：

$$0.5 \leq [(D \text{ のモル数} \times D \text{ の価数}) / (C \text{ のモル数} \times 2)] \leq 1.5 \quad (I)$$

に従う場合、特に、式（I）の下限が0.8で上限が1.2である場合に好ましい

架橋密度の共重合体を得られる。また、化合物(A)、(B)及び(D)を一挙に反応させることにより線状共重合体(C)を経由しないで本発明の架橋型共重合体を得る場合には、それら化合物が、式：

$$0.4 \leq [A \text{ のモル数 } / B \text{ のモル数}] \leq 1.2 \quad (\text{II})$$

及び

$$0.05 \leq [(D \text{ のモル数 } \times D \text{ の価数}) / (B \text{ のモル数 } \times 2)] \leq 1.0 \quad (\text{III})$$

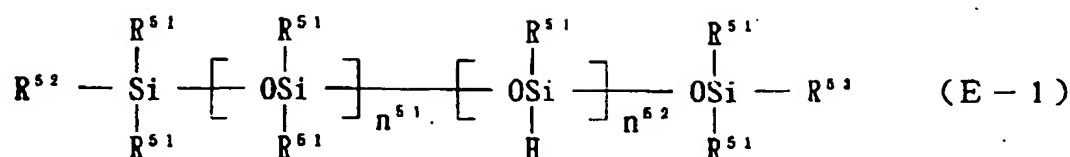
- 5 に同時に従う場合、特に、式(II)の下限が0.6で上限が1.0でありかつ式(III)の下限が0.1で上限が0.6である場合に好ましい架橋密度の共重合体を得られる。

- 好ましい態様においては、線状共重合体(C)は化合物(A-1)と化合物(B-1)若しくはジメチルシランから形成される。その場合、化合物(A-1)、
10 (B-1)及び多官能性化合物(D-1)はそれぞれ2種以上用いても良い。また、線状共重合体(C)に多官能性化合物(D-1)を反応させる際に、化合物(A-1)及び/又は(B-1)若しくはジメチルシランを追加してもよい。

- イオン伝導性組成物の形成に必要な電解質及び必要な溶剤は、線状共重合体(C)と多官能性化合物(D)との反応前に配合しても良いし反応後に配合しても良い。また、配合前に一部を配合してから残りを配合することもできる。これら線状共重合体(C)を基本単位とする架橋型共重合体を用いるイオン伝導性組成物の詳しい製法は、以後に記載する。
15

- 本発明の第3の側面においては、化合物(B)に過剰の化合物(A)を反応させて得られる2個の官能基(a)を有する線状共重合体(C')に、更に官能基
20 (b)を3個以上有する多官能性化合物(E)を反応させて得られる、線状共重合体(C')を基本単位とする架橋型共重合体が提供される。

好ましい態様においては、化合物(A)は、上記の式(A-1)により表され、化合物(B)は、ジメチルシランであるか又は上記の式(B-1)により表され、そして、化合物(E)は、式：

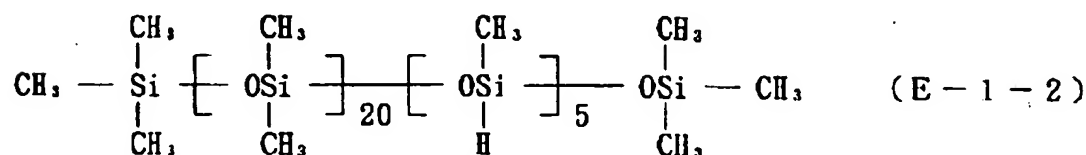
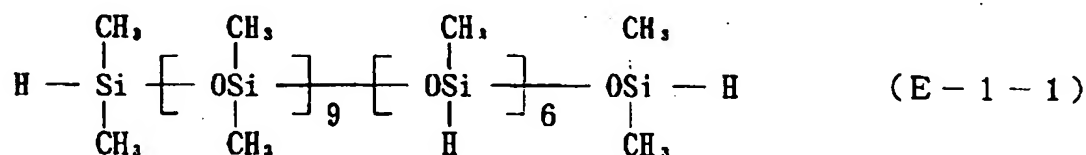


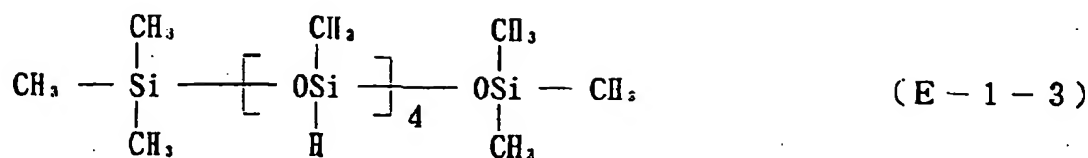
[式中、 R^{51} は、互いに独立して、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、炭素数7～21のアラルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数6～20のアリール基を示し、 R^{52} 及び R^{53} は、互いに独立して、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、炭素数7～21のアラルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数6～20のアリール基を示し、 R^{52} と R^{53} は互いに連結して-O-を形成してもよく、そして n^{51} 及び n^{52} は0又は1以上であって、 $n^{51} + n^{52}$ が1～500となる整数である。但し、ケイ素原子に直接結合した水素原子の数は、 R^{52} 及び/又は R^{53} が水素原子となる場合を含めて、全部で3以上であるものとする。]

10 により表される。

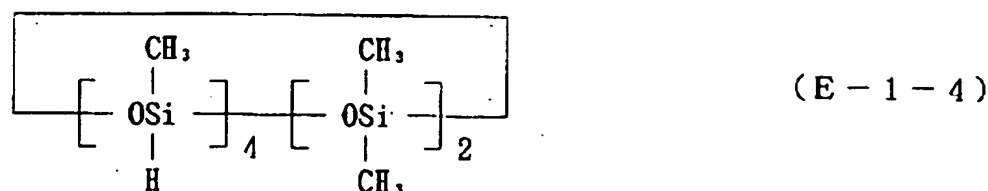
式(E-1)において、 R^{51} 、 R^{52} 及び R^{53} により示されるアルキル基、アラルキル基、及びアリール基の例は、化合物(B)の R^1 について示したものと同様である。好ましくは、 R^{51} はメチル基であり、 R^{52} 及び R^{53} は水素原子又はメチル基であり、 n^{51} 及び n^{52} はそれぞれ1～50の整数である。

15 化合物(E-1)の具体例としては、

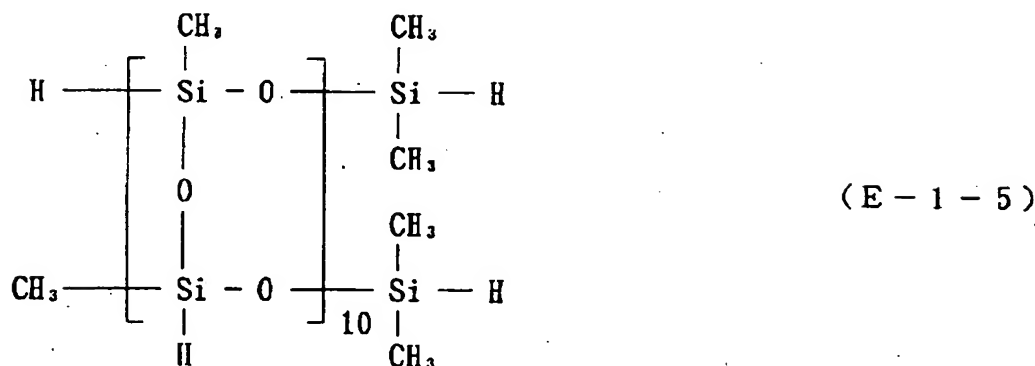




のような直鎖状ポリシロキサン、



のような環状ポリシロキサン、及び



のような2のケイ素原子が酸素原子により架橋されたラダー状ポリシロキサンなどがある。

- 5 これらの反応は3種の化合物を一挙に反応させて形成することもできる。

この重合体は、線状共重合体(C')を基本単位として、官能基(a)を3個以上有する化合物を介してネットワーク構造を形成できる重合体であり、電解質を含むと架橋されたポリマー電解質となる。更に、溶剤を含むとゲル電解質となる。ゲルの場合、線状共重合体(C')は、あまりに分子量が小さいと、架橋点密度が増大して堅い重合体を得られるため、好ましくは1000以上の分子量が必要である。3000以上の分子量が更に好ましい。一方、分子量が大きすぎると粘度が高くなり取り扱いが困難になるので、この場合の線状共重合体(C')の分子量は2万以下が好ましい。固体電解質の場合、線状共重合体(C')の分

子量は、好ましくは500～100,000、より好ましくは1000～50,000、最も好ましくは5,000～20,000である。

本発明の架橋型共重合体の架橋密度は、線状共重合体(C')の分子量によりある程度決定されるが、線状共重合体(C')と多官能性化合物(E)が、式：

$$0.5 \leq [(E \text{ のモル数} \times E \text{ の価数}) / (C' \text{ のモル数} \times 2)] \leq 1.5 \quad (I')$$

- 5 に従う場合、特に、式(I')の下限が0.8で上限が1.2である場合に好ましい架橋密度の共重合体を得られる。また、化合物(A)、(B)及び(E)を一挙に反応させることにより線状共重合体(C')を経由しないで本発明の架橋型共重合体を得る場合には、それら化合物が、式：

$$0.4 \leq [A \text{ のモル数} / B \text{ のモル数}] \leq 1.2 \quad (II')$$

及び

$$0.05 \leq [(E \text{ のモル数} \times E \text{ の価数}) / (B \text{ のモル数} \times 2)] \leq 1.0 \quad (III')$$

- 10 に同時に従う場合、特に、式(II')の下限が0.6で上限が1.0でありかつ式(III')の下限が0.1で上限が0.6である場合に好ましい架橋密度の共重合体を得られる。

化合物(A)、(B)及び(E)はそれぞれ2種以上用いても良い。また、線状共重合体(C')に多官能性化合物(E)を反応させる際に、化合物(A)及び／又は(B)を追加してもよい。

- 15 イオン伝導性組成物の形成に必要な電解質及び必要な溶剤は、線状共重合体(C')と多官能性化合物(E)との反応前に配合しても良いし反応後に配合しても良い。また、配合前に一部を配合してから残りを配合することもできる。これら線状共重合体(C')を基本単位とする架橋型共重合体を用いるイオン伝導性組成物の詳しい製法は、以後に記載する。

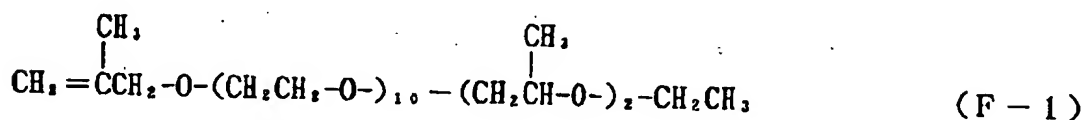
20 本発明の第4の側面においては、上記の多官能性化合物(D-1)、上記の化合物(E-1)、及び片末端に不飽和炭化水素基を有する化合物(F)：



[式中、 R^{11} は、互いに独立して、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数6～20のアリール基を示し、 R^{12} は、炭素数1～18のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数6～20のアリーレン基、炭素数7～21のアリールアルキレン基、又は直接結合を示し、 R^{13} は、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1～18のアルキル基又は置換若しくは無置換の炭素数6～20のアリール基を示し、そして A^2 は2価基を示す。]とを反応させて得られる、ネットワーク構造を有する架橋型ポリシロキサン重合体と、電解質とを含んでなるイオン伝導性組成物が提供される。

式(F)において、 R^{11} 及び R^{12} により示されるアルキル基及びアリール基の例は、化合物(A-1)の R^{11} について示したものと同様であり、そして R^{12} により示されるアルキレン基、アリーレン基、及びアリールアルキレン基の例は、化合物(A-1)の R^{12} について示したものと同様である。 A^2 は、アルキレン、ポリオキシアルキレン、(ポリ)カーボネート、(ポリ)エステル、ポリアクリレート又はポリメタクリレートから誘導される2価の鎖である。好ましくは、 R^{11} は水素原子又はメチル基であり、 R^{12} はメチレン基又は直接結合であり、 A^2 はポリオキシアルキレン鎖であるか又は(ポリ)カーボネート鎖若しくは(ポリ)エステル鎖であってオキシアルキレン基を含有するものであり、そして R^{13} はメチル又はエチル基である。最も好ましくは、 A^2 はポリオキシアルキレン鎖である。

化合物(F)の具体例としては、



などがある。

これらの化合物は一挙に反応させてポリシロキサン架橋型重合体とすることができるが、化合物(E)と化合物(F)を予め反応させて2つ以上のヒドロシリ

ル基を有する変性ポリシロキサン化合物 (G) を作製しておき、更にその後多官能性化合物 (D-1) と反応させて、ポリシロキサン架橋型重合体を得ることもできる。

- 例えば、(E-1) は 1 モルあたり 8 個のヒドロシリル基を有するが、これに
 5 (F-1) を 6 モル反応させると、平均して 6 つのヒドロシリル基に (F-1) がグラフトし、2 つのヒドロシリル基が残存する変性ポリシロキサン化合物 (G) が得られる。得られた化合物は多官能性化合物 (D-1) によって架橋されて、ポリシロキサン架橋型重合体を生成する。

- 化合物 (G) を、多官能性化合物 (D-1) と反応させる際に、上記の化合物
 10 (A-1)、化合物 (B-1) 又はジメチルシラン、及び／又は線状共重合体 (C) と複合させて使用し、ポリシロキサン重合体を形成してもかまわない。また、2 つ以上のヒドロシリル基を有する変性ポリシロキサン化合物 (G) を複数併用してもかまわない。

- 多官能性化合物 (D-1) を用いて架橋型ポリシロキサン重合体を形成する場合、
 15 化合物 (D-1) の不飽和基の、それに付加反応するヒドロシリル基に対するモル比は、0.8 から 1.2 程度、より好ましくは 0.9 から 1.1 程度である。

本発明のポリシロキサン架橋型重合体の架橋密度は、変性ポリシロキサン化合物 (G) を作製してから多官能性化合物 (D-1) と反応させる場合、化合物 (G) と多官能性化合物 (D-1) が、式：

$$0.8 \leq \left[\frac{((D-1) \text{ のモル数} \times (D-1) \text{ の価数})}{(G \text{ のモル数} \times G \text{ の価数})} \right] \leq 1.2 \quad (IV)$$

- 20 に従う場合に好ましい架橋密度の重合体得られる。また、化合物 (E)、(F) 及び (D-1) を一挙に反応させて本発明の架橋型共重合体を得る場合には、それら化合物が、式：

$$0.4 \leq \left[\frac{F \text{ のモル数}}{(E \text{ のモル数} \times E \text{ の価数})} \right] \leq 1.2 \quad (V)$$

及び

$$0.05 \leq \left[\frac{((D-1) \text{ のモル数} \times (D-1) \text{ の価数})}{(E \text{ のモル数} \times E \text{ の価数})} \right] \leq 1.0 \quad (VI)$$

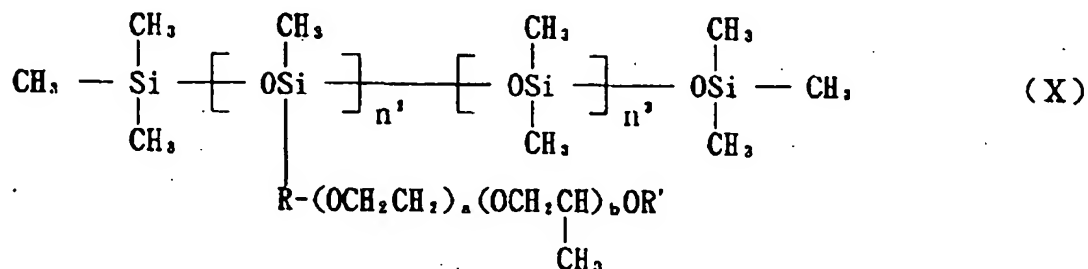
に同時に従う場合、特に、式(V)の下限が0.6で上限が1.0でありかつ式(VI)の下限が0.1で上限が0.6である場合に好ましい架橋密度の共重合体が得られる。

- 5 本発明のイオン伝導性組成物は、上記重合体に電解質を混合し、必要に応じて、溶剤、変性シリコーン、及びイオン伝導性組成物に慣用的に配合されるその他の成分を混合又は含浸させることにより製造される。また、重合体を得る前に、これら成分の全部又は一部を、重合反応体に配合し、残りを重合反応後に配合してもよい。

- 10 本発明の重合体は、本発明のイオン伝導性組成物中に、1～99重量%、好ましくは2～49重量%の量で存在する。

- 変性シリコーンとは、ジメチルポリシロキサンのメチル基の一部をポリエーテル基、ポリエステル基、アルコキシ基、アルコール基、カルボキシ基、エポキシ基含有基、アミノ基含有基、アルキル基、フェニル基等で置換したものを言う。変性基は、ペンダント状、直鎖状、片末端変性、両末端変性、両末端及び側鎖変性等の形で付加される。また、2種以上の置換基を持っても良い。これらの粘性は40℃で10000cP以下であるが、好ましくは2000cP以下、更に好ましくは1000cP以下である。これら変性シリコーンは、本発明のイオン伝導性組成物中に0.01～50重量%、好ましくは0.1～10重量%の量で混合される。

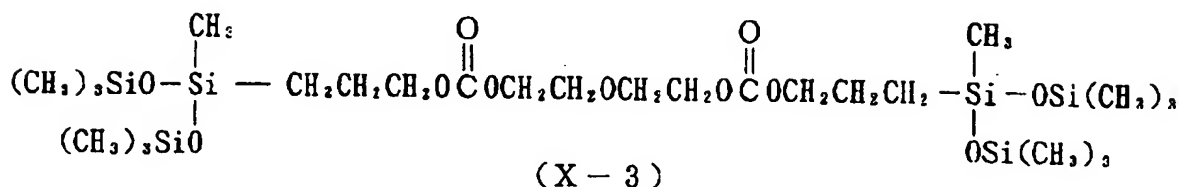
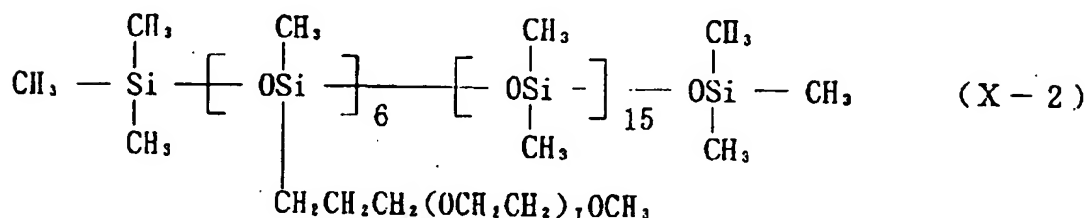
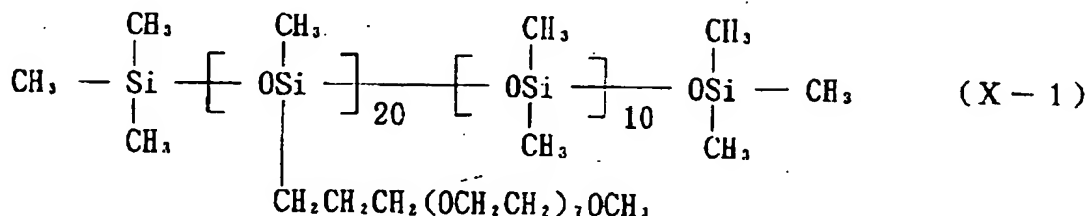
- 20 用いられる変性シリコーンとしては、特に、次式で示されるペンダント状に変性したポリエーテル変性シリコーン(X)：



[式中、Rは、互いに独立して、炭素数2～4のアルキル基(例えば、エチル基、プロピル基、ブチル基)を示し、R'は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル

基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基）を示し、 n^2 は1～30の整数を示し、 n^3 は0～20の整数を示し、 a は1～20の整数を示し、そして b は0～20までの整数を示す。]

が好ましい。具体的には、



- 5 などの化合物が挙げられる。化合物(X-1)の粘度は回転粘度計であるB型粘度計（ローター番号2、回転数60rpm、(株)東京計器製）で測定したところ、40℃で173cPであった。

- イオン伝導性組成物を構成するための電解質としては、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化カルシウムなどの各種フッ化物、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウムなどの各種塩化物、金属臭化物、金属ヨウ化物、金属過塩素化物、金属次亜塩素化物、金属酢酸塩、金属蟻酸塩、金属過マンガン酸物、金属リン酸塩、金属硫酸塩、金属硝酸塩、金属チオ硫酸塩、金属チオシアン塩、更には、硫酸アンモニウム、過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウムなどのアンモニウム塩が含まれる。更にリチウム電池などでは、LiAlCl₄、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、
- 10
- 15

$\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{C}$ 、及び／又は LiBPh_4 (ここで Ph はフェニル基を示す) 等のリチウム塩が使用できる。これら電解質は、本発明のイオン伝導性組成物中に、0.1～60重量%、好ましくは1.0～40重量%で存在する。

- 5 更に、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル等のポリアルキレンオキサイド化合物、ポリアルキレンオキサイドを構造単位に持つ変性ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリアルキレンオキサイドを構造単位に持つ変性ポリフォスファゼン等のイオン導電性ポリマーも配合できる。
- 10 電解質と溶剤、すなわち電解液中で、ネットワーク構造を有するポリシロキサン重合体が形成されるとイオン伝導性が付与されたゲル、すなわちゲル電解質が生成する。ゲル電解質は形状安定性やイオン伝導性が優れかつ液漏れがないことが望ましく、この為に、少量の架橋構造体でゲル電解質を構成できて、更にゲル強度の指標である高い貯蔵弾性率を有するのが好ましい。貯蔵弾性率とは、ゲルの力学的挙動を示す量であって、一定の大きさのゲルに周波数の異なる動的応力
- 15 (dynamic stress) を加えて、周波数の幅に対応する変位 (ひずみ、strain) の幅を測定するか、又は一定の変位幅をもたらす動的応力を測定することにより求められる。変位の測定は、例えば、レオメトリック社のRSA-IIで行なうことができ、動的応力の測定は、例えば、パーキンエルマー社のDMA-7で行なうことができる。貯蔵弾性率が大きいほどそのゲルは硬いとされる。例えば、水では 10^{-2} 、ポリスチレンでは 10^{10} 、そしてタンゲステンでは 10^{12} のオーダーである。
- 20

- また、溶剤としては、水、塩化チオニル、塩化スルフリル、液体アンモニア等の無機溶剤、チオフェン、硫化ジエチル等の硫黄化合物、アセトニトリル、ジエチルアミン、アニリン等の窒素化合物、酢酸、酪酸等の脂肪酸、及びこれらの酸無水物、エーテル、アセタール、シクロヘキサノンなどのケトン、エステル、フェノール、アルコール、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ジメチルポリシロキサンなどが使用できる。特に、リチウム二次電池用には、精製したジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物、プロピレンカーボネート、エチレンカーボ
- 25

ネート、 γ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカルボニル結合を有するエステル系化合物、テトラヒドロフラン、2-メトキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシエタン、1,3-ジオキサン等のエーテル系化合物等を単独で或いは混合して使用することができる。これら溶剤は、本発明のイオン伝導性組成物中に、1~99重量%、好ましくは50~97重量%、より好ましくは80~97重量%の量で存在する。力学的特性やイオン伝導性を良好な状態に保つには、溶剤の量は50~95重量%が好ましい。この時、ゲル電解質の貯蔵弾性率は5000パスカル以上が好ましい。貯蔵弾性率とは、ゲルの力学的挙動を示す量であるが、勿論この周波数特性が大きくは変化せず、良好な形状安定特性と示すものがより好ましい。

イオン伝導性としては電池として動作するためには室温で 10^{-3} S/cm 程度必要であると言われており、電解液自身のイオン伝導度の50%以上のイオン伝導性を保持するのが好ましい。特に-20℃程度の低温時にそのイオン伝導性が低下すると、使用環境が制限されたりして好ましくない。

理論に拘束されることを望まないが、本発明の重合体は、従来のポリマーよりも規則正しい均一な分子構造により、電解質又は電解質と溶剤の両方を従来のものよりも安定に分散保持することが可能なため、良好な形状安定性とイオン伝導性を有する組成物を提供するものと考えられる。

本発明の第5の側面においては、上記のイオン伝導性組成物を用いる電池の製造方法及びそれから製造される電池が提供される。

電池の製造方法としては、予め電池の外殻を作製し、その後にその外殻内で加熱反応させてイオン伝導性組成物とする方法や、イオン伝導性組成物を得てから電池を組み立てる方法など各種の方法がある。また、更にイオン伝導性組成物の形状保持性やシャットダウン効果を向上させるために、熱可塑性樹脂から製造される多孔質フィルム、不織布、又は熱可塑性樹脂の粒子などを併用しても構わない。熱可塑性樹脂の多孔質フィルム又は不織布を使用する場合には、本発明のイオン伝導性組成物でこれらフィルム又は不織布を含浸する。

熱可塑性樹脂から製造される多孔質フィルムとは、例えばポリエチレン、ポリ

プロピレン等のフィルムを一軸延伸等に多孔質化したフィルムである。重量としては 5 g/m^2 から 30 g/m^2 程度のものが利用される。

熱可塑性樹脂から製造される不織布シートとしては、まず電解質の保持性が優れており、更に作製される高分子或いはゲル電解質のイオン伝導性に対する抵抗性が低く、かつ電解質の保持性に優れたものが使用できる。不織布の製造方法としては湿式あるいは乾式のいずれも用いることができ、その目付量は 100 g/m^2 以下で、好ましくは 5 から 50 g/m^2 である。使用される繊維材としては、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、テフロンなどであるが、特にこれらに限定される訳ではない。

熱可塑性樹脂の粒子とは、ポリエチレン、ポリプロピレン、テフロン等の材料を微粒子化したもので、その径は $20 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下である。このような微粒子は、乳化重合によって合成されたり、粉碎によって作製される。粒子の混合比率は 5% から 50% 程度が好ましい。またゲル状物中に粒子が存在している際に、熱圧にて一定形状に変形させてから、イオン伝導性組成物として利用することもできる。

リチウム一次電池では、金属リチウムを負極として用い、正極として、フッ化黒鉛、 γ - β 型二酸化マンガ、二酸化硫黄、塩化チオニル、ヨウ素/ポリ(2-ビニルピリジン)、 Ag_2CrO_4 、五酸化バナジウム、 CuO 、 MoO_3 などを用いることができる。一次電池の電解液の代用として本発明のイオン伝導性組成物が用いられる。電池の形状としては、コイン型、円筒型、シート(ペーパー)型にして用いられる。

また、リチウム二次電池では、用いられる正極材料は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、スピネル型 LiMn_2O_4 、アモルファス状 V_2O_5 、 β - MnO_2 と Li_2MnO_3 の混合物、スピネル超格子構造の $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2+x}\text{O}_4$ 、2,5-ジメルカプト-3,4-チアジアゾール等の有機ジスルフィド化合物などを正極活物質として、これを粉末状にして、アセチレンブラックなどの導電剤、有機高分子化合物からなる増粘剤を加え正極材料となる。正極材料は正極集電体であるアルミニウム上に塗布され多孔質として用いられる。

負極材料は、金属リチウム、リチウム・アルミニウム合金、 $\text{Li} \cdot \text{Pb} \cdot \text{Cd}$

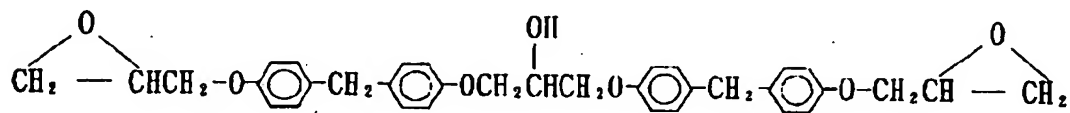
- ・In合金や、リチウム・黒鉛化合物、リチウム・難黒鉛化炭素化合物、リチウム・非晶質錫複合酸化物、非晶質コバルト置換窒化リチウムなどの負極活物質を、それらが金属の場合はニッケル板などにメッキして、他の場合は正極材料と同様に粉末状にし、アセチレンブラックなどの導電剤、有機高分子からなる増粘剤を
- 5 加えることにより調製される。後者のようにペースト状の場合は、銅などの集電板上に塗布され、多孔質となる。本発明のイオン伝導性組成物は、二次電池の電解液の代用として用いられる。二次電池の形状は、一次電池と同様にコイン型、円筒型、シート型にして用いられる。

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例

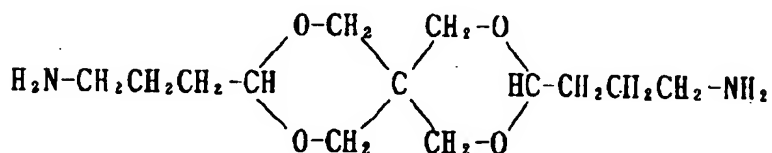
実施例 1

次の構造：



化合物 (1-1)

を有するビスエポキシ化合物、及び次の構造：



化合物 (1-2)

- 15 を有するジアミンを次のように混合した。

化合物 (1-1)	56.8 重量部
化合物 (1-2)	27.4 重量部
過塩素酸テトラ- <i>n</i> -ブチルアンモニウム	10 重量部
N,N-ジメチルホルムアミド	80 重量部

この混合物を室温で混合し、100℃で6時間加熱してゲル状イオン伝導性組成物1を得た。このゲル状イオン伝導性組成物1のイオン伝導性は $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

実施例2

- 5 次の各材料を次のように混合した。

化合物(A-1-1)	108重量部
化合物(B-1-1)	160重量部
プロピレンカーボネート	54重量部
過塩素酸リチウム	31重量部
0.3%白金触媒	2.5重量部

10

これを目付量 15 g/m^2 で厚み $30 \mu\text{m}$ の不織布に含浸し、90℃で1時間加熱して、厚み $32 \mu\text{m}$ のゲル状イオン伝導性組成物2を得た。このゲル状イオン伝導性組成物2の貯蔵弾性率は $6.5 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、イオン伝導性は $5.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

- 15 一方、市販のリチウム2次電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニウム、正極層、ゲル状イオン伝導性組成物2、負極層、金属銅を積層して、リチウム2次電池を作製した。この電池を0.1mAの電流値で充放電を行ったところ、その容量は 1.8 mAh/cm^2 で、二次電池として動作した。

実施例3

- 20 次の各材料を次のように混合した。

化合物(A-1-4)	52.5重量部
化合物(B-1-4)	21.6重量部
化合物(D-1-1)	2.62重量部
プロピレンカーボネート	900重量部
1,2-ジメトキシエタン	300重量部
過塩素酸リチウム	136重量部
0.3%白金触媒	0.2重量部

25

次に、この液を金属リチウムの上に $15 \mu\text{m}$ 程度になるように塗布し、60℃に加熱してゲル化させた。更に、二酸化マンガンよりなる正極上に塗布して、同

様にゲル化させた。この2つの電極材料を間に少量のプロピレンカーボネートで浸して接触させて、コイン型電池とした。初期出力は3Vで一次電池として動作した。

実施例 4

5 次の各材料を次のように混合した。

	化合物 (A-1-1)	84.1 重量部
	化合物 (B-1-4)	67.3 重量部
	化合物 (D-1-1)	13.7 重量部
	エチレンカーボネート	920 重量部
10	プロピレンカーボネート	1380 重量部
	トリフルオロメタンスルホン酸リチウム	455 重量部
	0.3%白金触媒	1.2 重量部

これを目付量 15 g/m^2 で厚み $30 \mu\text{m}$ の不織布に含浸し、 90°C で1時間加熱して、厚み $32 \mu\text{m}$ のゲル状イオン伝導性組成物3を得た。このゲル状イオン伝導性組成物3の貯蔵弾性率は $0.9 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、イオン伝導性は $0.9 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

一方、市販のリチウム2次電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニウム、正極層、ゲル状イオン伝導性組成物3、負極層、金属銅を積層して、リチウム2次電池を作製した。この電池を0.1mAの電流値で充放電を行ったところ、その容量は 1.8 mAh/cm^2 であって、二次電池として動作した。

実施例 5

次の各材料を次のように混合した。

	化合物 (A-1-1)	10.9 重量部
	化合物 (B-1-1)	16.1 重量部
25	化合物 (X-1)	19.8 重量部
	トリフルオロメタンスルホン酸リチウム	7.8 重量部
	0.3%白金触媒	0.17 重量部

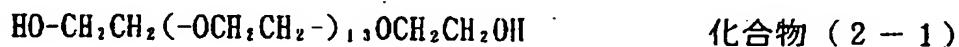
これを平面上に展開して、 90°C で1時間加熱して、厚み $40 \mu\text{m}$ のイオン伝導性組成物4を得た。このイオン伝導性組成物4の貯蔵弾性率は $1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$

a、イオン伝導性は $5.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

一方、市販のリチウム2次電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニウム、正極層、イオン伝導性組成物4、負極層、金属銅を積層して、リチウム2次電池を作製した。この電池を0.1 mAの電流値で充放電を行ったところ、その容量は1.6 mA h/cm²であった。

実施例6

次の構造：



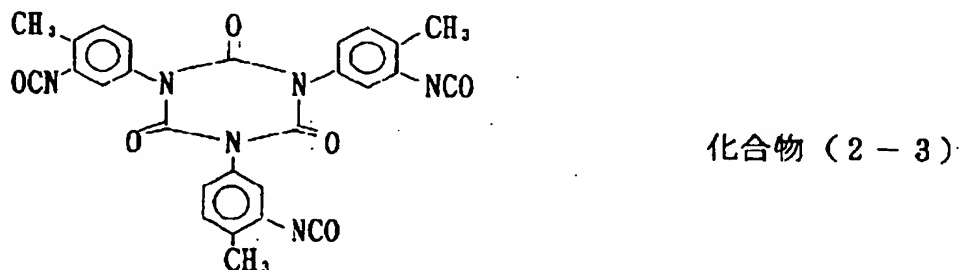
を有するポリエチレングリコール、及び次の構造：



を有するジイソシアナートを脱水した状態で以下の割合で混合した。

10	化合物(2-1)	67.8重量部
	化合物(2-2)	12.5重量部

この混合物を80℃で3時間加熱して重合体を得た。得られた重合体に、次の構造：



15 有するトリイソシアナートを次のように混合し、更に60℃で12時間加熱した。

重合体	16.1重量部
化合物(2-3)	3.5重量部
テトラヒドロフラン	1.0重量部

次にテトラヒドロフランを除去し、0.1 Nの塩化ナトリウム水溶液で膨潤させてゲル状イオン伝導性組成物5を作製した。このゲル状イオン伝導性組成物5のイオン伝導度は0.3 S/cmであった。

実施例7

- 5 次の各材料を混合し、窒素雰囲気下、80℃で反応させた後にトルエンを除去することで、両末端にヒドロシリル基を有する線状ブロック共重合体(C-1)を合成した。

化合物(A-1-1)	84.1重量部
化合物(B-1-4)	67.3重量部
10 トルエン	151.4重量部
0.3%白金触媒	0.25重量部

上記ブロック重合体(C-1)と各化合物を次のように混合した。

ブロック重合体(C-1)	151.4重量部
化合物(D-1-1)	13.7重量部
15 エチレンカーボネート	920重量部
プロピレンカーボネート	1380重量部
トリフルオロメタンスルホン酸リチウム	455重量部
0.3%白金触媒	1.2重量部

- 20 これを目付量15 g/m²で厚み30 μmの不織布に含浸し、90℃で1時間加熱して、厚み32 μmのゲル状イオン伝導性組成物6を得た。このゲル状イオン伝導性組成物6の貯蔵弾性率は 1.5×10^4 Pa、イオン伝導性は 1.0×10^{-3} S/cmであった。

- 25 一方、市販のリチウム2次電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニウム、正極層、ゲル状イオン伝導性組成物6、負極層、金属銅を積層して、リチウム2次電池を作製した。この電池を0.1 mAの電流値で充放電を行ったところ、その容量は1.9 mAh/cm²であって、二次電池として動作した。

実施例8

次の各材料を次のように混合して、窒素雰囲気下、80℃で反応させた後にトルエンを除去することで、両末端にヒドロシリル基を有する線状ブロック共重合

体 (C-2) を合成した。

	化合物 (A-1-4)	77.54 重量部
	化合物 (B-1-3)	22.46 重量部
	トルエン	100.00 重量部
5	0.3%白金触媒	0.17 重量部

更に次の各材料を次のように混合した。

	ブロック共重合体 (C-2)	2.96 重量部
	化合物 (D-1-3)	0.04 重量部
	エチレンカーボネート	27.0 重量部
10	ジエチルカーボネート	54.8 重量部
	$\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	45.98 重量部
	0.3%白金触媒	0.1 重量部

これを厚さ 2 mm の密閉容器中でゲル化させることによりゲル状イオン伝導性組成物 7 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 7 のイオン伝導度を測定したところ、室温で $3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、 -20°C で、 $0.9 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、エチレンカーボネート 27 重量部、ジエチルカーボネート 54.8 重量部、六フッ化リン酸リチウム 15.2 重量部よりなる電解液のイオン伝導度に対し、室温で 80%、 -20°C で 75% の値を示した。このゲル状イオン伝導性組成物 7 の貯蔵弾性率は室温で $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ であった。

20 一方、市販のリチウム 2 次電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニウム、正極層、ゲル状イオン伝導性組成物 7、負極層、金属銅を積層して、リチウム 2 次電池を作製した。この電池を 0.4 mA の電流値で充放電を行ったところ、その容量は 1.8 mAh/cm^2 であり、二次電池として動作した。

実施例 9

25 次の各材料を混合して、窒素雰囲気下、 80°C で反応させた後にトルエンを除去することで、両末端にヒドロシリル基を有する線状ブロック共重合体 (C-3) を合成した。

	化合物 (A-1-3)	73 重量部
	化合物 (B-1-5)	11.7 重量部

トルエン	84.1 重量部
0.3%白金触媒	0.14 重量部

更に次の材料を次のように混合した。

5	ブロック共重合体 (C-3)	6.6 重量部
	化合物 (D-1-4)	0.24 重量部
	プロピレンカーボネート	80 重量部
	$\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	45.98 重量部
	化合物 (X-2)	5 重量部
	粒径 6 ミクロンの PP 粒子	15 重量部
10	0.3%白金触媒	0.06 重量部

これを平面上に展開してゲル化させて、ゲル状イオン伝導性組成物 8 を得た。

このゲル状イオン伝導性組成物 8 のイオン伝導性は $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

これを金属リチウム上に膜厚 25 ミクロンで塗布しゲル化させて、コバルト酸リチウムよりなる正極と合わせてシート状電池を作製した。この電池を 0.4 mA

15 で充放電を行ったところ容量は 1.7 mAh/cm^2 であり、二次電池として動作した。

実施例 10

実施例 8 記載のブロック重合体 (C-2) と次の化合物を次のように混合した。

	ブロック重合体 (C-2)	7.41 重量部
20	化合物 (A-1-5)	0.27 重量部
	化合物 (D-1-5)	0.032 重量部
	エチレンカーボネート	31.1 重量部
	ジエチルカーボネート	31.1 重量部
	四フッ化ホウ酸リチウム	7.23 重量部
25	0.3%白金触媒	0.06 重量部

コバルト酸リチウムよりなる負極、カーボンよりなる正極間に目付量 15 g/m^2 で厚み $30 \mu\text{m}$ よりなる不織布を挟み、減圧にして、電解液の代わりに作製した混合液を注入した。これ密閉して、 100°C に 10 分加熱して混合液をゲル化させて、リチウム二次電池を作製した。この電池を 0.2 mA の電流値で充放

電を行ったところその放電容量は $1.6 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ であって、100回の充放電の繰り返しによってその放電容量は $1.1 \text{ mA h} / \text{cm}^2$ であり、二次電池として動作した。

実施例 1 1

5 実施例 8 記載のブロック重合体 (C-2) と次の化合物を次のように混合した。

	ブロック重合体 (C-2)	7.4 重量部
	化合物 (B-1-4)	0.025 重量部
	化合物 (D-1-12)	0.20 重量部
	エチレンカーボネート	45 重量部
10	ジエチルカーボネート	45 重量部
	過塩素酸リチウム	10.74 重量部
	0.3%白金触媒	1.09 重量部

これを 90°C で 30 分間加熱することにより、ゲル状イオン伝導性組成物 9 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 9 のイオン伝導性は $0.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 1 2

次の各材料を混合して、窒素雰囲気下、 80°C で反応させた後にトルエンを除去することで、両末端にヒドロシリル基を有する線状ブロック共重合体 (C-4) を合成した。

20	化合物 (A-1-5)	5.48 重量部
	化合物 (B-1-4)	20.16 重量部
	トルエン	25.64 重量部
	0.3%白金触媒	0.04 重量部

このブロック共重合体 (C-4) に次の材料を混合した。

25	ブロック共重合体 (C-4)	25.64 重量部
	化合物 (A-1-3)	55.04 重量部
	化合物 (B-1-5)	2.08 重量部
	化合物 (D-1-4)	2.09 重量部
	プロピレンカーボネート	407.3 重量部

エチレンカーボネート	407.3 重量部
六フッ化リン酸リチウム	161.1 重量部
0.3%白金触媒	1.4 重量部

- 5 これを目付量 15 g/cm^2 で厚み $30 \mu\text{m}$ の不織布に含浸し、 90°C で30分加熱して、厚み $32 \mu\text{m}$ のゲル状イオン伝導性組成物10を得た。このゲル状イオン伝導性組成物10の貯蔵弾性率は $3.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ であり、イオン伝導性は $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 13

- 10 次の各材料を次のように混合し、窒素雰囲気下、 80°C で反応させた後にトルエンを除去することで、両末端にヒドロシリル基を有する線状ブロック共重合体(C-5)を合成した。

化合物(A-1-3)	58.5 重量部
化合物(B-1-4)	20.16 重量部
トルエン	78.66 重量部
15 0.3%白金触媒	0.13 重量部

次に以下の化合物を混合した。

ブロック重合体(C-5)	7.87 重量部
化合物(D-1-4)	0.160 重量部
エチレンカーボネート	76.3 重量部
20 ジエチルカーボネート	154.9 重量部
過塩素酸リチウム	28.48 重量部
0.3%白金触媒	2.67 重量部

- 25 この混合液をコイン電池缶(2032)に充填して、密閉し、 80°C で20分加熱し、ゲル状イオン伝導性組成物を含んでなる電池を作製した。次に上記の組成及び加熱条件でゲル状イオン伝導性組成物11を得て、イオン伝導性の温度依存性をインピーダンス法を用いて測定した。

まず、電解液を次の処方で作製し、そのイオン伝導性の温度依存性をインピーダンス法を用いて測定した。

エチレンカーボネート	29.49 重量部
------------	-----------

ジエチルカーボネート

59.87重量部

過塩素酸リチウム

10.64重量部

電解液のイオン伝導性は室温で $1.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、 -20°C で $0.33 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、ゲル状イオン伝導性組成物11のイオン伝導性は室温で
 5 $0.98 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ （電解液の82%）、 -20°C で $0.25 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ （電解液の76%）であった。上記の電池は、 -20°C の環境でも、容量の低下は認められたが動作した。

実施例14

次の各化合物を混合し、窒素雰囲気下、 80°C で反応させた後にトルエンを除
 10 去することで、両末端にヒドロシリル基を有する線状ブロック共重合体（C-6）を合成した。

化合物（A-1-2）

80重量部

化合物（B-1-6）

26.8重量部

トルエン

92重量部

15 0.3%白金触媒

0.18重量部

次に各化合物を混合した。

ブロック重合体（C-6）

10.68重量部

化合物（D-1-1）

1.98重量部

化合物（X-3）

4.71重量部

20 プロピレンカーボネート

90重量部

六フッ化リン酸リチウム

19.23重量部

0.3%白金触媒

0.42重量部

これを、金属リチウムよりなる負極、ニッケル酸リチウムよりなる正極間に充
 填し、加熱して $20 \mu\text{m}$ のゲル電解質層を形成して、リチウム二次電池とした。

25 この電池を 0.2 mA の電流量で充電したところその 2.0 mAh/cm^2 の出力を得た。

実施例15

実施例8記載のブロック重合体（C-2）と次の化合物を次のように混合した。

ブロック重合体（C-2）

7.41重量部

化合物 (D-1-3)	0.165 重量部
化合物 (X-2)	10 重量部
プロピレンカーボネート	90 重量部
六フッ化リン酸リチウム	15.2 重量部
0.3%白金触媒	0.07 重量部

これを厚さ 2 mm の密閉容器中でゲル化させることにより、ゲル状イオン伝導性組成物 12 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 12 のイオン伝導性は $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 16

10 次の各材料を次のように混合した。

化合物 (E-1-1)	43.5 重量部
化合物 (A-1-1)	50.2 重量部
化合物 (F-1)	72.6 重量部
化合物 (D-1-8)	21.2 重量部
エチレンカーボネート	74 重量部
ジメトキシエタン	73.5 重量部
過塩素酸リチウム	40 重量部
0.3%白金触媒	2.5 重量部

20 これを目付量 15 g/m^2 で厚み $30 \mu\text{m}$ の不織布に含浸し、 90°C で 1 時間加熱して、厚み $32 \mu\text{m}$ のゲル状イオン伝導性組成物 13 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 13 の貯蔵弾性率は $1.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、イオン伝導性は $6.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

25 一方、市販のリチウム 2 次電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニウム、正極層、ゲル状イオン伝導性組成物 13、負極層、金属銅を積層して、リチウム 2 次電池を作製した。この電池を 0.1 mA の電流値で充放電を行ったところ、その容量は 2.0 mAh/cm^2 であった

実施例 17

次の各材料を混合し、窒素雰囲気下、 80°C で反応させた後にトルエンを除去することで、変性ポリシロキサン化合物 (G-1) を合成した。

化合物 (E-1-1)	117 重量部
化合物 (F-1)	393.6 重量部
トルエン	205 重量部
0.3%白金触媒	0.85 重量部

- 5 次に合成した変性ポリシロキサン化合物 (G-1) と各材料を次のように混合した。

化合物 (G-1)	5.1 重量部
化合物 (D-1-6)	0.51 重量部
エチレンカーボネート	52.8 重量部
10 ジエチルカーボネート	38.8 重量部
六フッ化リン酸リチウム	15.2 重量部
0.3%白金触媒	0.08 重量部

- 次に作製した混合液をカーボン負極及びマンガン酸リチウム正極間に充填し、密閉して加熱し、20 μ m のゲル電解質層を作製した。この電池を充電したところ、放電し、リチウム二次電池として動作した。

実施例 18

次の各材料を混合し、窒素雰囲気下、80℃で反応させた後にトルエンを除去することで、変性ポリシロキサン化合物 (G-2) を合成した。

化合物 (E-1-2)	194.2 重量部
20 化合物 (F-3)	39.0 重量部
トルエン	233 重量部
0.3%白金触媒	0.39 重量部

次に合成した変性ポリシロキサン化合物 (G-2) と各材料を次のように混合した。

25 化合物 (G-2)	23.32 重量部
化合物 (B-1-5)	1.20 重量部
化合物 (D-1-5)	4.67 重量部
エチレンカーボネート	28.88 重量部
ジエチルカーボネート	28.88 重量部

$\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$

31.3重量部

0.3%白金触媒

0.6重量部

これを平面上に展開してゲル化させて、イオン伝導性組成物14を得た。このイオン伝導性は $0.9 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

5 実施例19

実施例18記載の化合物(G-2)と次の各化合物を次のように混合した。

	化合物(G-2)	23.32重量部
	化合物(A-1-2)	0.52重量部
	化合物(B-1-5)	1.20重量部
10	化合物(D-1-5)	4.50重量部
	プロピレンカーボネート	36.46重量部
	過塩素酸リチウム	7.86重量部
	0.3%白金触媒	0.74重量部

これを目付量 15 g/m^2 で厚み $30 \mu\text{m}$ の不織布に含浸し、 90°C で1時間加熱して、厚み $32 \mu\text{m}$ のゲル状イオン伝導性組成物15を得た。このイオン伝導性組成物15の貯蔵弾性率は $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、イオン伝導性は $0.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

一方、市販のリチウム2次電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニウム、正極層、ゲル状イオン伝導性組成物15、負極層、金属銅を積層して、リチウム2次電池を作製した。この電池を 0.5 mA の電流値で充放電を行ったところ、その容量は 1.3 mAh/cm^2 であって、二次電池として動作した。

実施例20

次の各材料を次のように混合した。

	化合物(E-1-1)	43.5重量部
25	化合物(A-1-1)	50.2重量部
	化合物(F-1)	72.6重量部
	化合物(D-1-1)	14.4重量部
	化合物(X-1)	12.3重量部
	エチレンカーボネート	56重量部

プロピレンカーボネート	56重量部
トリフルオロメタンスルホン酸リチウム	56.4重量部
0.3%白金触媒	1.5重量部

これを平面上に展開して、90℃で1時間加熱して、厚み40μmのゲル状イ
 5 オン伝導性組成物16を得た。このイオン伝導性組成物16の貯蔵弾性率は3.
 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、イオン伝導性は $5.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

一方、市販のリチウム2次電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニ
 ウム、正極層、ゲル状イオン伝導性組成物16、負極層、金属銅を積層して、リ
 10 チウム2次電池を作製した。この電池を0.1mAの電流値で充放電を行ったと
 ころ、その容量は1.8mAh/cm²であり、二次電池として動作した。

実施例21

次の各材料を混合し、窒素雰囲気下、80℃で反応させた後にトルエンを除去
 することで、両末端にビニル基を有する線状ブロック共重合体(C-7)を合成
 した。

15	化合物(A-1-4)	7.87重量部
	化合物(B-1-2)	1.44重量部
	0.3%白金触媒	0.02重量部

次の材料を次のように混合した。

	ブロック共重合体(C-7)	9.3重量部
20	化合物(E-1-3)	0.18重量部
	プロピレンカーボネート	45.0重量部
	エチレンカーボネート	46.0重量部
	$\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	54.45重量部
	0.3%白金触媒	1.17重量部

25 これを目付量15g/m²で厚み30μmの不織布に含浸し、90℃で1時間
 加熱して、厚み32μmのゲル状イオン伝導性組成物17を得た。このイオン伝
 導性組成物17の貯蔵弾性率は $9 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、イオン伝導性は $9.5 \times 10^{-4} \text{ S}$
 /cmであった。

一方、市販のリチウム2次電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニ

ウム、正極層、ゲル状イオン伝導性組成物 17、負極層、金属銅を積層して、リチウム 2 次電池を作製した。この電池を 0.1 mA の電流値で充放電を行ったところ、その容量は 1.9 mAh/cm²であった

実施例 2 2

5 次の各材料を次のように混合し、60℃に加熱して、ゲル状組成物を得た。

化合物 (A-1-4)	52.5 重量部
化合物 (B-1-4)	21.6 重量部
化合物 (D-1-1)	2.62 重量部
プロピレンカーボネート	450 重量部
10 1,2-ジメトキシエタン	150 重量部
0.3%白金触媒	0.2 重量部

次に、このゲルに 91 重量部の過塩素酸リチウムを 450 重量部のプロピレンカーボネート及び 150 重量部の 1,2-ジメトキシエタンと共に加えて膨潤させ、ゲル状イオン伝導性組成物 18 とした後、金属リチウムの上に 15 μm 程度
 15 になるように塗布し、更に、二酸化マンガよりなる正極上に塗布した。この 2 つの電極材料を間に少量のプロピレンカーボネートで浸して接触させて、コイン型電池とした。初期出力は 3 V で一次電池として動作した。

実施例 2 3

次の各材料を次のように混合して、窒素雰囲気下、80℃で反応させた後にトルエンを除去することで、両末端にヒドロシル基を有する線状ブロック共重合体 (C-2) を合成した。

化合物 (A-1-4)	77.54 重量部
化合物 (B-1-3)	22.46 重量部
トルエン	100.00 重量部
25 0.3%白金触媒	0.17 重量部

更に次の各材料を次のように混合し、これを厚さ 2 mm の密閉容器中でゲル化させた。

ブロック共重合体 (C-2)	2.96 重量部
化合物 (D-1-3)	0.04 重量部

エチレンカーボネート	13.0 重量部
ジエチルカーボネート	27.0 重量部
0.3%白金触媒	0.1 重量部

次に、この組成物に16.7重量部のトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを14重量部のエチレンカーボネート及び27.8重量部のプロピレンカーボネートと共に加えて膨潤させ、ゲル状イオン伝導性組成物19を得た。このゲル状イオン伝導性組成物19のイオン伝導度を測定したところ、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

一方、市販のリチウム2次電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニウム、正極層、ゲル状イオン伝導性組成物19、負極層、金属銅を積層して、リチウム2次電池を作製した。この電池を0.4mAの電流値で充放電を行ったところ、その容量は1.7mAh/cm²であり、二次電池として動作した。

実施例24

次の各材料を混合して、窒素雰囲気下、80℃で反応させた後にトルエンを除去することで、両末端にヒドロシル基を有する線状ブロック共重合体(C-3)を合成した。

化合物(A-1-3)	73 重量部
化合物(B-1-5)	11.7 重量部
トルエン	84.1 重量部
0.3%白金触媒	0.14 重量部

更に次の材料を次のように混合して、ゲル状組成物を得た。得られたゲル状組成物の貯蔵弾性率は $1.8 \times 10^4 \text{ Pa}$ であった。

ブロック共重合体(C-3)	6.6 重量部
化合物(D-1-4)	0.24 重量部
プロピレンカーボネート	30 重量部
粒径6ミクロンのPP粒子	15 重量部
化合物(X-2)	5 重量部
0.3%白金触媒	0.06 重量部

次に、この組成物に15.2重量部の六フッ化リン酸リチウムを50重量部の

プロピレンカーボネートと共に加えて膨潤させ、平面上に展開して、ゲル状イオン伝導性組成物 20 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 20 のイオン伝導性は $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。これを金属リチウム上に膜厚 25 ミクロンで塗布しゲル化させて、コバルト酸リチウムよりなる正極と合わせてシート状電池を作製した。この電池を 0.4 mA で充放電を行ったところ容量は 1.6 mAh/cm^2 であり、二次電池として動作した。

実施例 2.5

実施例 2.3 記載のブロック重合体 (C-2) と次の化合物を次のように混合し、 100°C に 10 分加熱し、ゲル状組成物を得た。

10	ブロック重合体 (C-2)	7.41 重量部
	化合物 (A-1-5)	0.27 重量部
	化合物 (D-1-5)	0.032 重量部
	エチレンカーボネート	15.0 重量部
	ジエチルカーボネート	15.0 重量部
15	0.3% 白金触媒	0.06 重量部

次に、この組成物に 18.5 重量部の $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ を 16.1 重量部のエチレンカーボネート及び 16.1 重量部のプロピレンカーボネートと共に加えて膨潤させ、ゲル状イオン伝導性組成物 21 を得た。コバルト酸リチウムよりなる負極、カーボンよりなる正極間に目付量 15 g/m^2 で厚み $30 \mu\text{m}$ よりなる不織布を挟み、減圧にして、電解液の代わりに作製したゲル状イオン伝導性組成物 21 を用いて、リチウム二次電池を作製した。この電池を 0.2 mA の電流値で充放電を行ったところその放電容量は 1.5 mAh/cm^2 であって、100 回の充放電の繰り返しによってその放電容量は 1.1 mAh/cm^2 であり、二次電池として動作した。

25 実施例 2.6

実施例 2.3 記載のブロック重合体 (C-2) と次の化合物を次のように混合し、 90°C で 30 分間加熱し、ゲル状組成物を得た。得られたゲル状組成物の貯蔵弾性率は $1.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ であった。

ブロック重合体 (C-2)	7.4 重量部
---------------	---------

	化合物 (B-1-4)	0.025 重量部
	化合物 (D-1-12)	0.20 重量部
	エチレンカーボネート	35 重量部
	ジエチルカーボネート	35 重量部
5	0.3%白金触媒	1.09 重量部

次に、この組成物に7重量部の過塩素酸リチウムを10重量部のエチレンカーボネート及び10重量部のプロピレンカーボネートと共に加えて膨潤させ、ゲル状イオン伝導性組成物22を得た。このゲル状イオン伝導性組成物22のイオン伝導性は $0.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

10 実施例 27

次の各材料を次のように混合し、窒素雰囲気下、80℃で反応させた後にトルエンを除去することで、両末端にヒドロシリル基を有する線状ブロック共重合体(C-5)を合成した。

	化合物 (A-1-3)	58.5 重量部
15	化合物 (B-1-4)	20.16 重量部
	トルエン	78.66 重量部
	0.3%白金触媒	0.13 重量部

次に以下の化合物を混合し、これを目付量 15 g/m^2 で厚み $30 \mu\text{m}$ の不織布に含浸し、90℃で30分加熱してゲル状組成物を得た。

20	ブロック重合体 (C-5)	7.87 重量部
	化合物 (D-1-4)	0.160 重量部
	エチレンカーボネート	38 重量部
	ジエチルカーボネート	77 重量部
	0.3%白金触媒	2.67 重量部

25 次に、この組成物に21重量部の過塩素酸リチウムを38.3重量部のエチレンカーボネート及び77.9重量部のジエチルカーボネートと共に加えて膨潤させ、ゲル状イオン伝導性組成物23を得た。このゲル状イオン伝導性組成物23の貯蔵弾性率は $3.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ であり、イオン伝導性は $0.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 2 8

次の各化合物を混合し、窒素雰囲気下、80℃で反応させた後にトルエンを除去することで、両末端にヒドロシリル基を有する線状ブロック共重合体(C-6)を合成した。

5	化合物(A-1-2)	80重量部
	化合物(B-1-6)	26.8重量部
	トルエン	92重量部
	0.3%白金触媒	0.18重量部

次に各化合物を混合して加熱し、ゲル状組成物を得た。

10	ブロック重合体(C-6)	10.68重量部
	化合物(D-1-1)	1.98重量部
	化合物(X-3)	4.71重量部
	プロピレンカーボネート	45重量部
	0.3%白金触媒	0.42重量部

- 15 次に、この組成物に12.82重量部の六フッ化リン酸リチウムを45重量部のプロピレンカーボネートと共に加えて膨潤させ、ゲル状イオン伝導性組成物24を得た。得られたゲル状イオン伝導性組成物24を金属リチウムよりなる負極、ニッケル酸リチウムよりなる正極間に充填し、20μmのゲル電解質層を形成して、リチウム二次電池とした。この電池を0.2mAの電流量で充電したところ、
- 20 1.7mAh/cm²の出力を得た。

実施例 2 9

実施例23記載のブロック重合体(C-2)と次の化合物を次のように混合して、厚さ2mmの密閉容器中でゲル化させた。

	ブロック重合体(C-2)	7.41重量部
25	化合物(D-1-3)	0.165重量部
	化合物(X-2)	10重量部
	プロピレンカーボネート	50重量部
	0.3%白金触媒	0.07重量部

次に、この組成物に11重量部の六フッ化リン酸リチウムを50重量部のプロ

ピレンカーボネートと共に加えて膨潤させ、ゲル状イオン伝導性組成物 25 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 25 のイオン伝導性は $0.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 30

- 5 次の各材料を混合し、窒素雰囲気下、80℃で反応させた後にトルエンを除去することで、変性ポリシロキサン化合物 (G-1) を合成した。

化合物 (E-1-1) 117 重量部

化合物 (F-1) 393.6 重量部

トルエン 205 重量部

10 0.3%白金触媒 0.85 重量部

次に合成した変性ポリシロキサン化合物 (G-1) と各材料を次のように混合し加熱してゲル状組成物を得た。

化合物 (G-1) 5.1 重量部

化合物 (D-1-6) 0.51 重量部

15 エチレンカーボネート 25.8 重量部

ジエチルカーボネート 18.8 重量部

0.3%白金触媒 0.08 重量部

- 次に、この組成物に 11.4 重量部の過塩素酸リチウムを 27 重量部のエチレンカーボネート及び 20 重量部のジエチルカーボネートと共に加えて膨潤させ、
20 ゲル状イオン伝導性組成物 26 を得た。このゲル状イオン伝導性組成物 26 をカーボン負極及びマンガン酸リチウム正極間に充填し、密閉して 20 μm のゲル電解質層を作製した。この電池を充電したところ、放電し、リチウム二次電池として動作した。

実施例 31

- 25 次の各材料を混合し、窒素雰囲気下、80℃で反応させた後にトルエンを除去することで、変性ポリシロキサン化合物 (G-2) を合成した。

化合物 (E-1-2) 194.2 重量部

化合物 (F-3) 39.0 重量部

トルエン 233 重量部

0.3%白金触媒

0.39重量部

次に合成した変性ポリシロキサン化合物 (G-2) と各材料を次のように混合してゲル化させた。

	化合物 (G-2)	23.32重量部
5	化合物 (B-1-5)	1.20重量部
	化合物 (D-1-5)	4.67重量部
	エチレンカーボネート	14.44重量部
	ジエチルカーボネート	14.44重量部
	0.3%白金触媒	0.6重量部

- 10 次に、この組成物に 11.3重量部のトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを 14.44重量部のエチレンカーボネート及び 14.44重量部のジエチルカーボネートと共に加えて膨潤させ、イオン伝導性組成物 27を得た。このイオン伝導性は $0.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 3 2

- 15 次の各材料を次のように混合し、90℃で1時間加熱してゲル状組成物を得た。

	化合物 (E-1-1)	43.5重量部
	化合物 (A-1-1)	50.2重量部
	化合物 (F-1)	72.6重量部
	化合物 (D-1-1)	14.4重量部
20	化合物 (X-1)	12.3重量部
	エチレンカーボネート	28重量部
	プロピレンカーボネート	28重量部
	0.3%白金触媒	1.5重量部

- 25 次に、この組成物に 37.6重量部のトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを 28重量部のエチレンカーボネート及び 28重量部のプロピレンカーボネートと共に加えて膨潤させ、イオン伝導性組成物 28を得た。このイオン伝導性組成物 28の貯蔵弾性率は $3.2 \times 10^4 \text{ Pa}$ であり、イオン伝導性は $0.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

一方、市販のリチウム2次電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニ

ウム、正極層、ゲル状イオン伝導性組成物 28、負極層、金属銅を積層して、リチウム 2 次電池を作製した。この電池を 0.1 mA の電流値で充放電を行ったところ、その容量は 1.6 mAh/cm²であり、二次電池として動作した。

実施例 33

- 5 次の各材料を混合し、窒素雰囲気下、80℃で反応させた後にトルエンを除去することで、両末端にビニル基を有する線状ブロック共重合体 (C-7) を合成した。

	化合物 (A-1-4)	7.87 重量部
	化合物 (B-1-2)	1.44 重量部
10	0.3%白金触媒	0.02 重量部
	次の材料を次のように混合し、90℃で1時間加熱してゲル状組成物を得た。	
	ブロック共重合体 (C-7)	9.3 重量部
	化合物 (E-1-3)	0.18 重量部
	プロピレンカーボネート	25.0 重量部
15	エチレンカーボネート	26.0 重量部
	0.3%白金触媒	1.17 重量部

- 次に、この組成物に 12 重量部の六フッ化リン酸リチウムを 20 重量部のエチレンカーボネート及び 20 重量部のプロピレンカーボネートと共に加えて膨潤させ、イオン伝導性組成物 29 を得た。このイオン伝導性組成物 29 の貯蔵弾性率は 6×10^{-4} Pa であり、イオン伝導性は 0.5×10^{-3} S/cm であった。

- 20 一方、市販のリチウム 2 次電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニウム、正極層、ゲル状イオン伝導性組成物 29、負極層、金属銅を積層して、リチウム 2 次電池を作製した。この電池を 0.1 mA の電流値で充放電を行ったところ、その容量は 1.7 mAh/cm²であった。

25 比較例 1

ポリメチルヒドロジェンシロキサン (平均分子量 300000) 60 重量部、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル 3.51 重量部、テトラエチレングリコールジアリルエーテル 13.7 重量部をトルエン 4000 重量部に溶解させ、塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液 (3.8×10^{-3} mol/l) 80 重

量部を加え、50℃で48時間加熱した。次にトルエンを減圧乾燥で取り除き反応生成物を得た。一方、10重量%過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を作製し、40重量部を先に合成した反応生成物に加え、膨潤するのを待ち、次にテトラヒドロフランを除去して、そのイオン伝導性を測定した。その結果室温

5 5で $0.9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の値を得た。

比較例 2

次の各化合物を次のように100℃で混合した。

	エチレンカーボネート	52.8重量部
	ジエチルカーボネート	38.8重量部
10	過塩素酸リチウム	8.4重量部
	ポリフッ化ビニリデン (分子量71000)	8.9重量部

次に高温の状態で、コイン電池缶(2032)にこの混合液を入れ、密閉した後、冷却してゲルさせ、その伝導度を測定した。その結果室温で $0.95 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ (電解液の79%)、-20℃で $0.05 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ (電解液

15 の15%)であった。このゲルを用いたリチウム二次電池は、-20℃の温度ではうまく動作しなかった。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、電池に適したイオン伝導性組成物とこれを用いた電池を得る

20 ことができる。

請 求 の 範 囲

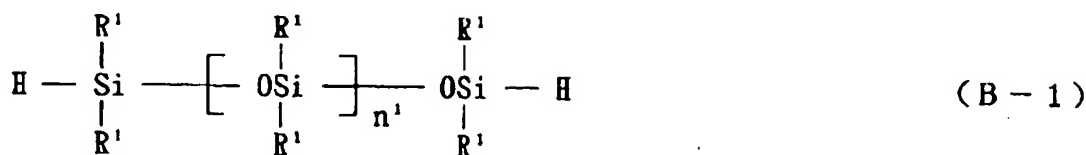
1. 官能基 (a) を 2 個有する化合物 (A) と官能基 (b) を 2 個有する化合物 (B) の前記官能基 (a) と (b) の間に結合を形成させることにより重合させた線状共重合体、及び電解質を含んでなるイオン伝導性組成物。

2. 化合物 (A) が式：



- [式中、 R^{21} は、互いに独立して、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 6 ～ 20 のアリール基を示し、 R^{22} は、炭素数 1 ～ 18 のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基、炭素数 7 ～ 21 のアリールアルキレン基、又は直接結合を示し、そして Z^2 は 2 価基を示す。] により表される化合物であり、

化合物 (B) が式：

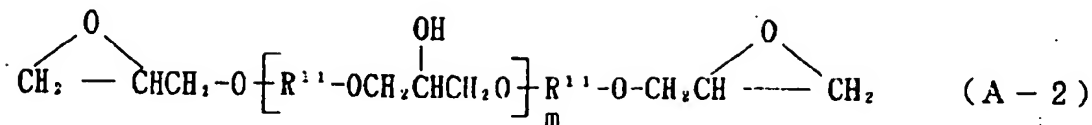


- [式中、 R^1 は、互いに独立して、置換若しくは無置換の炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、炭素数 7 ～ 21 のアラルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 6 ～ 20 のアリール基を示し、 n^1 は 0 ～ 500 の整数を示す。] により表される化合物又はジメチルシランである、請求項 1 記載の組成物。

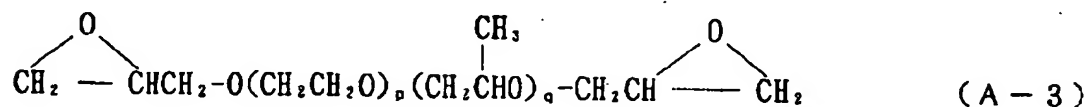
3. Z^2 が、ポリオキシアルキレン、(ポリ)カーボネート、(ポリ)エステル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、又はアルキレンから誘導される 2 価の鎖である、請求項 2 記載の組成物。

4. 化合物 (A) がビスエポキシ化合物であり、化合物 (B) がジアミンである、請求項 1 記載の組成物。

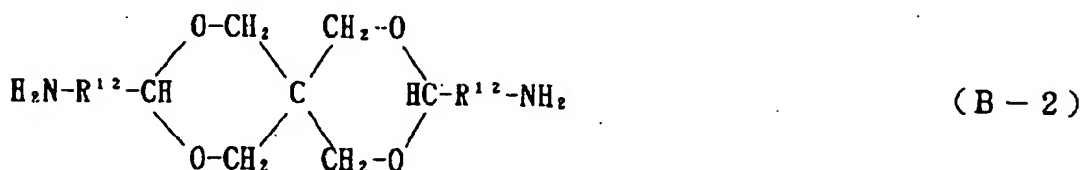
5. ビスエポキシ化合物が、式：



〔式中、 R^{11} は炭素数1～13の脂肪族又は芳香族の炭化水素基を示し、 m は0～20の整数を示す。〕又は、式：



〔 p 及び q は独立に0～200の整数を示す。〕で表される化合物であるか、又は両末端にエポキシを有する変性シリコンであり、ジアミンが、式：



- 5 〔式中、 R^{12} は炭素数1～6のアルキレン基を示す。〕で表される化合物である、請求項4記載の組成物。

6. 化合物(A)が式：



〔式中、 R^{11} は炭素数1～20の脂肪族又は芳香族の炭化水素基を示す。〕で表されるジイソシアナートであり、化合物(B)がジオールである、請求項1記載の組成物。

10

7. 官能基(a)を2個有する化合物(A)と官能基(b)を2個有する化合物(B)の前記官能基(a)と(b)の間に結合を形成させることにより重合させた線状共重合体であって前記官能基(b)を2個有する重合体に、前記化合物(A)及び／又は(B)の存在下又は不存在下で、前記官能基(a)を3個以上有する化合物(D)を反応させることによって得られる重合体、及び電解質を

15

含んでなるイオン伝導性組成物。

8. 化合物(A)及び(B)の不存在下で化合物(D)を反応させる、請求

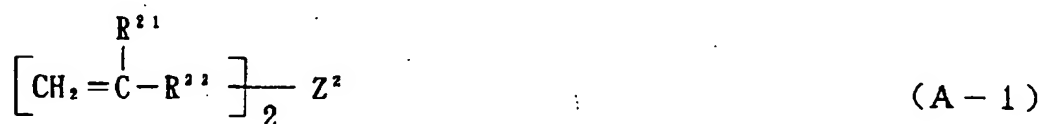
項 7 記載の組成物。

9. 化合物 (A) の存在下で化合物 (D) を反応させる、請求項 7 記載の組成物。

10. 化合物 (B) の存在下で化合物 (D) を反応させる、請求項 7 記載の組成物。

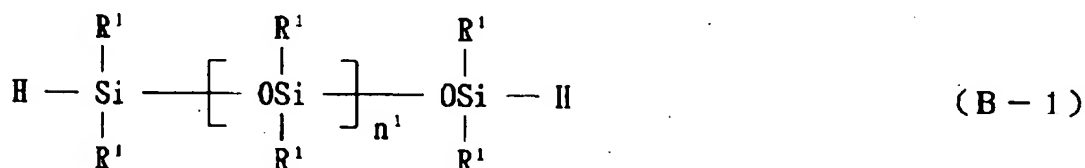
11. 化合物 (A) 及び (B) の存在下で化合物 (D) を反応させる、請求項 7 記載の組成物。

12. 化合物 (A) が式：



(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、及び Z^2 は請求項 2 で定義した通りである。) により表される化合物であり、

化合物 (B) が式：



(式中、 R^1 及び n^1 は請求項 2 で定義した通りである。) により表される化合物又はジメチルシランであり、そして

化合物 (D) が式：



15 [式中、 R^{31} は、互いに独立して、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1～18 のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 6～20 のアリアル基を示し、 R^{32} は、炭素数 1～18 のアルキレン基、炭素数 7～21 のアリアルアルキレン基、ヘテロ原子数 1～6 で炭素数 1～12 のヘテロ原子含有アルキレン基、

又は直接結合を示し、 n^{31} は3以上の整数であり、そして、 Z^3 は n^{31} と同じ価数を持つ連結基であって、炭素原子、ケイ素原子、一置換3価ケイ素原子、炭素数1～30の脂肪族基、ヘテロ原子数1～6で炭素数1～30のヘテロ原子含有有機基、ベンゼンポリカルボキシ基、リン酸基、又はケイ素原子数2～50の直鎖状、分枝状又は環状のアルキルシロキサン基を示す。]により表される化合物である、請求項7～11のいずれか1項に記載の組成物。

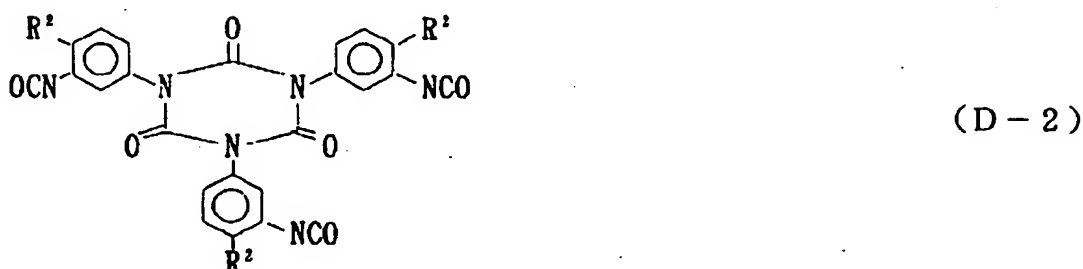
13. Z^2 が、ポリオキシアルキレン、(ポリ)カーボネート、(ポリ)エステル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、又はアルキレンから誘導される2価の鎖である、請求項12記載の組成物。

10 14. 化合物(A)が式:



(式中、 R^{11} は請求項6で定義した通りである。)により表される化合物であり、化合物(B)がジオールであり、そして化合物(D)がイソシアナート基を3個以上有するポリイソシアナートである、請求項7～11のいずれか1項に記載の組成物。

15 15. 化合物(D)が式:



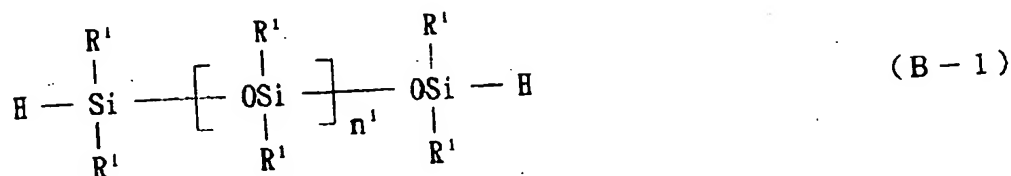
[式中、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基を示す。]により表されるトリイソシアナートである、請求項14記載の組成物。

16. 式:



(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、及び Z^3 は請求項2で定義した通りである。)により表される化合物、

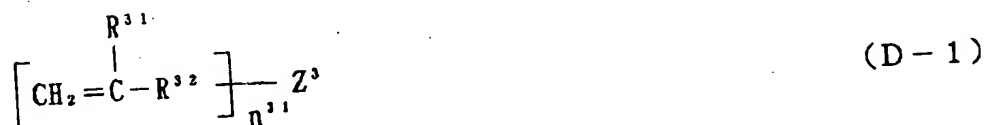
式：



(式中、 R^1 及び n^1 は請求項2で定義した通りである。)により表される化合物

5 又はジメチルシラン、及び、

式：



(式中、 R^{31} 、 R^{32} 、 n^{31} 、及び Z^3 は請求項12で定義した通りである。)により表される化合物

を同時に反応させて得られる重合体、及び電解質を含んでなるイオン伝導性組成

10 物。

17. Z^3 が、ポリオキシアルキレン、(ポリ)カーボネート、(ポリ)エステル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、又はアルキレンから誘導される2価の鎖である、請求項16記載の組成物。

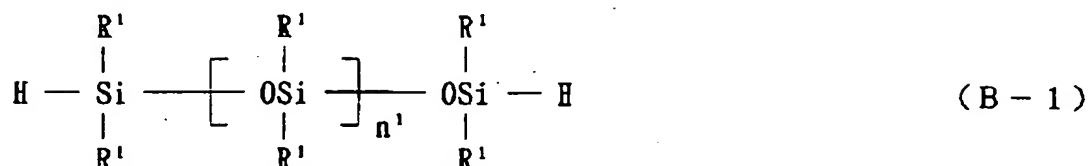
18. 官能基(a)を2個有する化合物(A)と官能基(b)を2個有する化合物(B)の前記官能基(a)と(b)の間に結合を形成させることにより重合させた線状共重合体であって前記官能基(a)を2個有する重合体に、前記化合物(A)及び/又は(B)の存在下又は不存在下で、前記官能基(b)を3個以上有する化合物(E)を反応させることによって得られる重合体、及び電解質を含んでなるイオン伝導性組成物。

20 19. 化合物(A)が式：



(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、及び Z^2 は請求項2で定義した通りである。)により表される化合物であり、

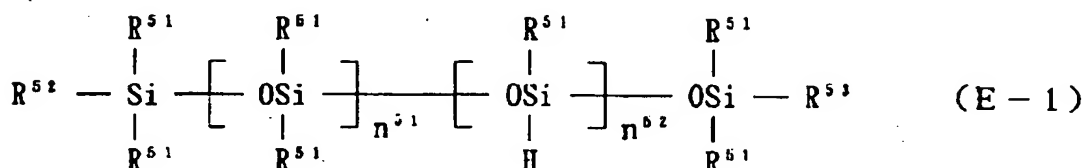
化合物(B)が式:



(式中、 R^1 及び n^1 は請求項2で定義した通りである。)により表される化合物

5 又はジメチルシランであり、そして

化合物(E)が式:

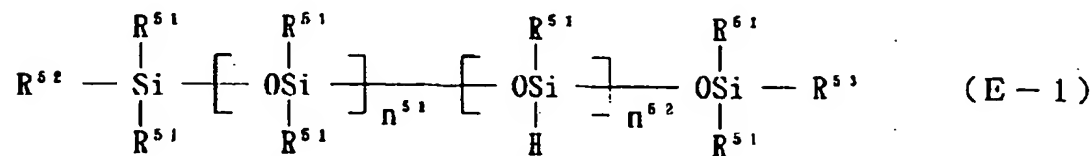


[式中、 R^{51} は、互いに独立して、置換若しくは無置換の炭素数1~18のアルキル基、炭素数7~21のアラルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数6~20のアリール基を示し、 R^{52} 及び R^{53} は、互いに独立して、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数1~18のアルキル基、炭素数7~21のアラルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数6~20のアリール基を示し、 R^{52} と R^{53} は互いに連結して-O-を形成してもよく、そして n^{51} 及び n^{52} は0又は1以上であって、 $n^{51} + n^{52}$ が1~500となる整数である。但し、ケイ素原子に直接結合した水素原子の数は、 R^{52} 及び/又は R^{53} が水素原子となる場合を含めて、全部
15 で3以上であるものとする。]により表される化合物である、請求項18記載の組成物。

20. Z^2 が、ポリオキシアルキレン、(ポリ)カーボネート、(ポリ)エス

テル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、又はアルキレンから誘導される
2 価の鎖である、請求項 1 9 記載の組成物。

2 1. 式：



(式中、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 n^{51} 及び n^{52} は、請求項 1 9 で定義した通りである。) により表される化合物、

式：



[式中、 R^{41} は、互いに独立して、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ～ 1 8 のアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 6 ～ 2 0 のアリアル基を示し、 R^{42} は、炭素数 1 ～ 1 8 のアルキレン基、置換若しくは無置換の炭素数 6 ～ 2 0 のアリーレン基、炭素数 7 ～ 2 1 のアリアルアルキレン基、又は直接結合を示し、 R^{43} は、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数 1 ～ 1 8 のアルキル基又は置換若しくは無置換の炭素数 6 ～ 2 0 のアリアル基を示し、そして A^2 は 2 価基を示す。] により表される化合物、及び

式：



(式中、 R^{31} 、 R^{32} 、 n^{31} 、及び Z^3 は請求項 1 2 で定義した通りである。) により表される化合物

を反応させて得られる重合体と、電解質とを含んでなるイオン伝導性組成物。

2 2. 重合体が、式 (E-1) により表される化合物と式 (F) により表される化合物を予め反応させて 2 つ以上のヒドロシル基を有する変性ポリシロキサ

ン化合物を作製しておき、更にその後に式 (D-1) により表される化合物と反応させたものである、請求項 2 1 記載の組成物。

- 2 3. A²が、ポリオキシアルキレン、(ポリ)カーボネート、(ポリ)エステル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、又はアルキレンから誘導される
5 2 価の鎖である、請求項 2 1 又は 2 2 に記載の組成物。

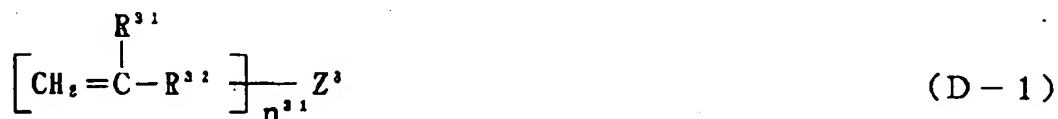
2 4. 式:



(式中、R²¹、R²²、及び Z²は請求項 2 で定義した通りである。) により表される化合物、

- 請求項 2 2 記載の 2 つ以上のヒドロシル基を有する変性ポリシロキサン化合物、及び
10 物、及び

式:

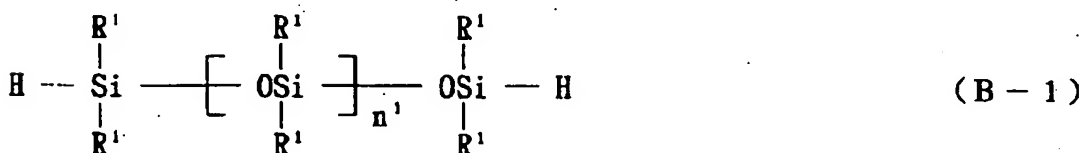


(式中、R³¹、R³²、n³¹、及び Z³は請求項 1 2 で定義した通りである。) により表される化合物

を反応させて得られる重合体と、電解質とを含んでなるイオン伝導性組成物。

- 2 5. Z²及び A²が、それぞれ独立に、ポリオキシアルキレン、(ポリ)カーボネート、(ポリ)エステル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、又はアルキレンから誘導される 2 価の鎖である、請求項 2 4 記載の組成物。
15

2 6. 式:



(式中、R¹及び n¹は請求項 2 で定義した通りである。) により表される化合物

又はジメチルシラン、

請求項 22 記載の 2 つ以上のヒドロシリル基を有する変性ポリシロキサン化合物、及び

式：



- 5 (式中、 R^{31} 、 R^{32} 、 n^{31} 、及び Z^3 は請求項 12 で定義した通りである。) により表される化合物

を反応させて得られる重合体と、電解質とを含んでなるイオン伝導性組成物。

27. A^3 が、ポリオキシアルキレン、(ポリ)カーボネート、(ポリ)エステル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、又はアルキレンから誘導される

- 10 2 価の鎖である、請求項 26 記載の組成物。

28. 請求項 7 記載の官能基 (b) を 2 個有する線状共重合体、

請求項 22 記載の 2 つ以上のヒドロシリル基を有する変性ポリシロキサン化合物、及び

式：



- 15 (式中、 R^{31} 、 R^{32} 、 n^{31} 、及び Z^3 は請求項 12 で定義した通りである。) により表される化合物

を反応させて得られる重合体と、電解質とを含んでなるイオン伝導性組成物。

29. A^3 が、ポリオキシアルキレン、(ポリ)カーボネート、(ポリ)エステル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、又はアルキレンから誘導される

- 20 2 価の鎖である、請求項 28 記載の組成物。

30. 40℃に於いてその粘度が 10000 cP 以下である変性シリコーンを更に含んでなる、請求項 1～29 のいずれか 1 項に記載の組成物。

3 1. 溶剤を更に含んでなる、請求項 1 ～ 3 0 のいずれか 1 項に記載の組成物。

3 2. 溶剤の含有率が 5 0 ～ 9 7 重量％であって、その貯蔵弾性率が 3 0 0.0 パスカル以上である、請求項 3 1 記載の組成物。

3 3. - 2 0 ℃におけるイオン伝導度が電解質と溶剤よりなる電解液の 5 0 % 以上である、請求項 3 1 又は 3 2 に記載の組成物。

3 4. 粒子状、繊維状、又は多孔質フィルム状の熱可塑性樹脂を更に含んでなる、請求項 1 ～ 3 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

3 5. 請求項 1 ～ 3 4 のいずれか 1 項に記載のイオン伝導性組成物を含んでなる電池。

3 6. 請求項 1 ～ 3 4 のいずれか 1 項に記載の重合体の重合前の成分を予め正極及び負極に塗布して重合させる工程を含んでなる電池の製造方法。

3 7. 請求項 1 ～ 3 4 のいずれか 1 項に記載の重合体の重合前の成分を予め支持体中含浸させて重合させた後に正極及び負極と貼り合わせる工程を含んでなる電池の製造方法。

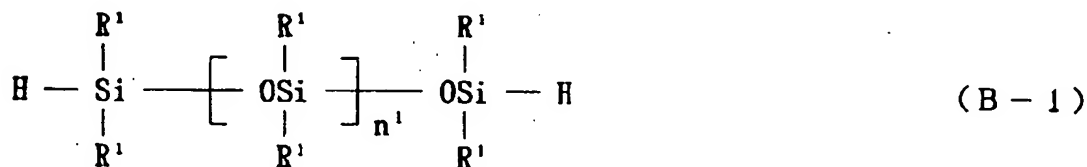
3 8. 請求項 1 ～ 3 4 のいずれか 1 項に記載の重合体の重合前の成分を電池内に充填してから重合させる工程を含んでなる電池の製造方法。

3 9. 請求項 1 ～ 3 4 のいずれか 1 項に記載の重合体の重合前の成分を予め支持体中含浸させて正極及び負極と貼り合わせた後に重合させる工程を含んでなる電池の製造方法。

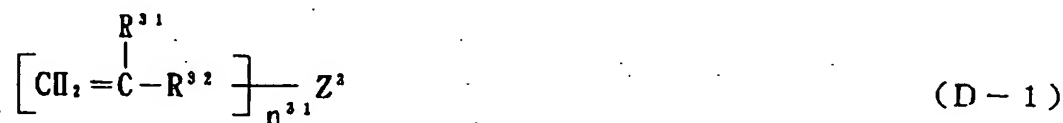
4 0. 式：



(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、及び Z^1 は請求項 2 で定義した通りである。) により表される化合物と、式：



(式中、 R^1 及び n^1 は請求項2で定義した通りである。)により表される化合物又はジメチルシランとを重合させた線状共重合体に、式：



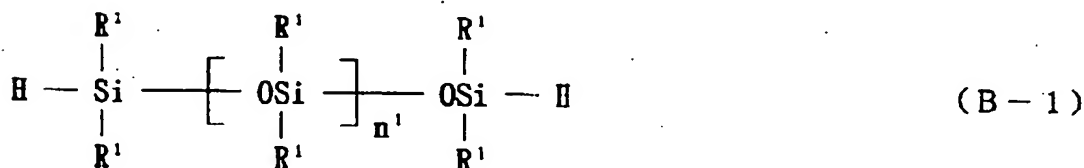
(式中、 R^{31} 、 R^{32} 、 n^{31} 及び Z^3 は請求項12で定義した通りである。)により表される化合物を反応させることによって得られる架橋型共重合体と溶剤とを含んでなるゲル状組成物。

41. 請求項40に記載の式(A-1)により表される化合物、式(B-1)により表される化合物又はジメチルシラン、及び式(D-1)により表される化合物を同時に反応させて得られる架橋型共重合体と溶剤とを含んでなるゲル状組成物。

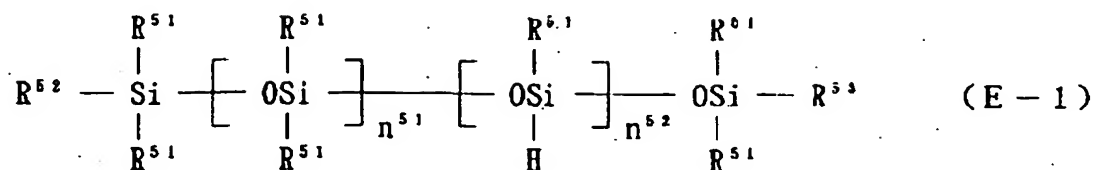
10 42. 式：



(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、及び Z^2 は請求項2で定義した通りである。)により表される化合物と、式：



(式中、 R^1 及び n^1 は請求項2で定義した通りである。)により表される化合物又はジメチルシランとを重合させた線状共重合体に、式：



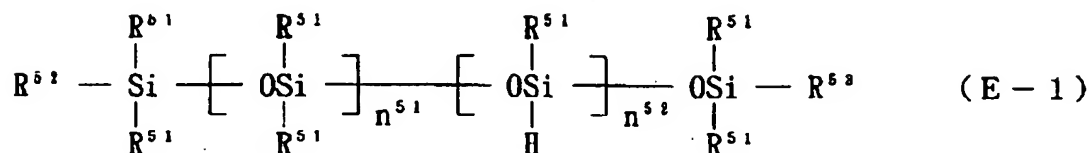
(式中、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 n^{51} 及び n^{52} は請求項19で定義した通りである。)により表される化合物を反応させることによって得られる架橋型共重合体と溶剤とを含んでなるゲル状組成物。

43. 式:



5 (式中、 R^{31} 、 R^{32} 、 n^{31} 及び Z^3 は請求項12で定義した通りである。)により表される化合物、

式:



(式中、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 n^{51} 及び n^{52} は、請求項19で定義した通りである。)により表される化合物、及び

10 式:



(式中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 及び A^2 は、請求項21で定義した通りである。)により表される化合物を反応させることによって得られる架橋型共重合体と溶剤とを含んでなるゲル状組成物。

44. 請求項40に記載の式(A-1)により表される化合物、

請求項 4 3 に記載の式 (E-1) により表される化合物と式 (F) により表される化合物を予め反応させて得られる 2 つ以上のヒドロシリル基を有する変性ポリシロキサン化合物、及び

請求項 4 3 に記載の式 (D-1) により表される化合物

- 5 を反応させることによって得られる架橋型共重合体と溶剤とを含んでなるゲル状組成物。

4 5. 請求項 4 0 に記載の式 (B-1) により表される化合物、

請求項 4 3 に記載の式 (E-1) により表される化合物と式 (F) により表される化合物を予め反応させて得られる 2 つ以上のヒドロシリル基を有する変性ポリシロキサン化合物、及び

10

請求項 4 3 に記載の式 (D-1) により表される化合物

を反応させることによって得られる架橋型共重合体と溶剤とを含んでなるゲル状組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05707

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L101/02, C08L83/10, H01B1/06, H01B1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, H01B1/06-1/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 9106585, A (SPECIALISED CONDUCTIVES PTY LTD), 16 May, 1991 (16.05.91), Claims	1, 7-11, 18, 31-39
A	& JP, 5-234411, A, Claims & US, 5146391, A & US, 5153820, A	2-6, 12-17, 19-3 0, 40-45
X	JP, 10-188666, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 21 July, 1998 (21.07.98), Claims (Family: none)	1, 7-11, 18, 31-39
X	JP, 7-282619, A (Citizen Watch Co., Ltd.), 27 October, 1995 (27.10.95), Claims (Family: none)	1, 7-11, 18, 31-39
X	JP, 7-233243, A (Toray Dow Corning Silicone Co., Ltd.), 05 September, 1995 (05.09.95), Claims (Family: none)	1, 7-11, 18, 31-39
X	JP, 6-267329, A (Toyama Prefecture), 22 September, 1994 (22.09.94), Claims (Family: none)	1, 7-11, 18, 31-39



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 January, 2000 (06.01.00)Date of mailing of the international search report
18 January, 2000 (18.01.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05707

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 3-12447, A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 21 January, 1991 (21.01.91), Claims (Family: none)	1, 7-11, 18, 31-39
X	JP, 50-157898, A (Ibigawa Denki Kogyo K.K.), 20 December, 1975 (20.12.75), Claims (Family: none)	1, 7-11, 18, 31-39

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/05707

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/02, C08L83/10, H01B1/06, H01B1/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L1/00-101/16, H01B1/06-1/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 9106585, A (SPECIALISED CONDU CTIVES PTY LTD) 16. 5月. 1991 (16. 0 5. 91), 特許請求の範囲	1, 7-11, 18, 31 -39
A	& JP5-234411, A, 特許請求の範囲 & US, 5146391, A & US, 5153820, A	2-6, 12-17, 19 -30, 40-45
X	JP, 10-188666, A (旭化成工業株式会社) 21. 7 月. 1998 (21. 07. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 7-11, 18, 31 -39

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 01. 00

国際調査報告の発送日

18.01.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 7-282619, A (シチズン時計株式会社) 27. 10 月. 1995 (27. 10. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 7-11, 18, 31 -39
X	J P, 7-233243, A (東レ・ダウコーニング・シリコン 株式会社) 5. 9月. 1995 (05. 09. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 7-11, 18, 31 -39
X	J P, 6-267329, A (富山県) 22. 9月. 1994 (2 2. 09. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 7-11, 18, 31 -39
X	J P, 3-12447, A (東洋インキ製造株式会社) 21. 1 月. 1991 (21. 01. 91), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 7-11, 18, 31 -39
X	J P, 50-157898, A (揖斐川電気工業株式会社) 20. 12月. 1975 (20. 12. 75), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 7-11, 18, 31 -39